

**ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES**

**ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO  
AÇO CARBONO EM MEIO COM  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Processos (PIPE), área de concentração em Engenharia e Ciência dos Materiais, do Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

**CURITIBA**

**2005**

**ANA CAROLINA TEDESCHI GOMES**

**ANÁLISE DA CORROSÃO E DA EROSÃO-CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM  
MEIO COM  $\text{NaHCO}_3$  e  $\text{CO}_2$**

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre no Programa Interdisciplinar de Pós-graduação em Engenharia (PIPE), Área de Concentração Engenharia e Ciência dos Materiais, da Universidade Federal do Paraná, pela comissão formada pelos professores:

Orientador: Prof. Dr. Haroldo de Araújo Ponte

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. José Maurílio da Silva

Instituto de Tecnologia Para o Desenvolvimento (LACTEC)

Prof. Ph. D. César Vítório Franco

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina

Curitiba, 22 de Dezembro de 2005

Dedico esta dissertação a Deus,  
aos meus pais, Belmiro e Martha,  
ao meu noivo, Rodrigo.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi resultado não só do meu esforço, mas também do apoio de algumas pessoas e instituições, que devem ser lembradas com carinho. Assim, apresento os meus sinceros agradecimentos:

- ao Professor Doutor Haroldo de Araújo Ponte, pela orientação fornecida durante o desenvolvimento deste trabalho e também pela dedicação e pelas oportunidades geradas nestes 6 anos de convivência em meio acadêmico;
- aos meus pais, Belmiro da Ressurreição Gomes e Martha Joana Tedeschi Gomes, pela dedicação durante todos os anos da minha vida e pelo apoio dado neste momento e em outros também difíceis;
- ao meu noivo, Rodrigo de Freitas Abrantes, pelo companheirismo e compreensão durante os finais de semana e as noites em que a minha dedicação foi exclusiva a este trabalho e também pelas palavras de consolo e por toda ajuda despendida;
- ao Professor Doutor José Maurílio da Silva pela participação nesta pesquisa através do seu conhecimento e pelas enriquecedoras observações feitas em relação a este trabalho na ocasião da minha pré-defesa;
- ao PhD Luiz Alkimin de Lacerda pela participação nesta pesquisa através do seu conhecimento em simulação matemática;
- à Professora Doutora Maria José Jerônimo de Santana Ponte pelas importantes observações feitas em relação a este trabalho na ocasião da minha pré-defesa;
- à Doutora Cláudia Eliana Bruno Marino pelos complementos fornecidos a este trabalho na ocasião da minha pré-defesa, além das palavras de apoio fornecidas durante todo o período de desenvolvimento deste projeto;
- à Mestre Patrícia Raquel Silva por todos os momentos de cooperação, apoio e paciência, por sempre ter acreditado que a finalização deste projeto era possível e pela palavra amiga que sempre me ajudou a ter forças para seguir em frente;

- a todos os integrantes do Laboratório de Eletroquímica de Superfícies e Corrosão (LESC) e do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LTA) que estiveram em contato comigo durante o desenvolvimento deste trabalho, principalmente pelo apoio, pela opinião e pelo incentivo;
- aos meus colegas da Fosfertil, pela palavra amiga, pelas explicações e pela compreensão em relação a minha ausência durante alguns momentos;
- à amiga Carolina Kiyoko Ribeiro, por estar sempre ao meu lado, mesmo distante;
- ao amigo Roberto Antônio Basso, por enxugar as minhas lágrimas e acreditar no meu sucesso;
- à Universidade Federal do Paraná e ao Departamento de Tecnologia Química, pela infra-estrutura concedida para a realização da pesquisa;
- ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos (PIPE-UFPR), em especial aos professores, fontes do meu conhecimento;
- ao Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás (PRH 24 – ANP/MME/METC), pelo apoio financeiro indispensável para a condução das pesquisas;
- à Fosfertil, Complexo Industrial de Araucária, pelo empréstimo de equipamentos e pela liberação dos meus serviços nos momentos que necessitei me dedicar exclusivamente ao mestrado;
- ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR-UFPR), pelas análises realizadas;
- à empresa Usimolde, pela confecção de eletrodos de trabalho;
- e a todas as outras pessoas não citadas aqui, mas que de uma maneira singela contribuíram para esta jornada.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS .....	viii
LISTA DE GRÁFICOS .....	x
LISTA DE TABELAS .....	xii
LISTA DE SIGLAS .....	xiii
RESUMO .....	xvi
ABSTRACT .....	xvii
1. Introdução .....	2
1.1 Motivação .....	2
1.2 Objetivo .....	2
1.3 Estrutura da dissertação .....	3
2. Fundamentação Teórica .....	6
2.1 Processos Corrosivos .....	6
2.1.1 Pilhas Eletroquímicas .....	6
2.1.2 Velocidade de Corrosão .....	9
2.1.3 Polarização .....	11
2.1.4 Tipos de Corrosão .....	15
2.1.5 Erosão-corrosão .....	18
2.2 Técnicas eletroquímicas para estudo de processos corrosivos .....	19
2.2.1 Potencial de Circuito Aberto .....	19
2.2.2 Polarização .....	21
2.2.3 Curvas de Tafel .....	23
2.2.4 Resistência à Polarização Linear .....	28
2.2.5 Técnicas utilizadas para monitoramento da corrosão induzida por CO <sub>2</sub> .....	29
2.3 Eletrodos Rotatórios .....	31
2.3.1 Eletrodo Cilíndrico Rotatório .....	32
2.4 Efeitos de fluxo .....	35
2.4.1 Tensão de cisalhamento .....	36
2.4.2 Transporte de massa .....	37
2.4.3 Correlação entre fluxo linear e cilindro rotatório .....	38
3. Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	42
3.1 Fatores ambientais que afetam a corrosão por CO <sub>2</sub> .....	42
3.2 Mecanismos .....	49
3.3 Produtos de Corrosão por CO <sub>2</sub> .....	52

4.	Pesquisas relacionadas diretamente com o trabalho apresentado.....	59
4.1	Estudo da corrosão por CO <sub>2</sub> .....	59
4.2	Estudo da erosão-corrosão por CO <sub>2</sub> .....	68
5.	Materiais e Métodos de Análise .....	71
5.1	Variáveis.....	71
5.2	Eletrodos.....	71
5.3	Eletrólito .....	72
5.4	Técnicas de análise .....	74
6.	Resultados e Discussão.....	77
6.1	Mecanismo de corrosão considerado na discussão.....	83
6.2	Influência do tempo de imersão.....	83
6.3	Influência do fluxo.....	90
6.4	Influência de uma segunda fase abrasiva .....	96
6.5	Obtenção das inclinações de Tafel e das taxas de corrosão .....	100
7.	Conclusão .....	111
8.	Sugestões .....	114
9.	Referências .....	116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de pilha eletroquímica.....	7
Figura 2: Diversos comportamentos das curvas de corrosão. ....	10
Figura 3: Representação das curvas de polarização anódica e catódica.....	13
Figura 4: Variação com o tempo do potencial de corrosão de aço inoxidável AISI 304 em solução de 5 % $\text{HNO}_3$ .....	20
Figura 5: Variação do potencial de corrosão do zinco em função do tempo em solução saturada de hidróxido de cálcio. ....	20
Figura 6: Voltamograma cíclico, conforme previsto através da teoria de Nicholson e Shain. Parâmetros típicos: $E_{\text{pico,c}}$ = potencial de pico catódico; $E_{\text{pico,a}}$ = potencial de pico anódico; $i_{\text{pico,c}}$ = corrente de pico catódico; $i_{\text{pico,a}}$ = corrente de pico anódico. Conversão: catódico positivo.....	22
Figura 7: Ilustração esquemática da corrosão de um metal (Me) cujas reações são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel. $E_{\text{corr}}$ = potencial de corrosão; $i_{\text{corr}}$ = densidade de corrente de corrosão; $E_{\text{Me}}$ = potencial de equilíbrio do eletrodo $\text{Me}/\text{Me}^{z+}$ ; $E_{\text{H}}$ = potencial de equilíbrio do eletrodo $\text{H}^+/\text{H}_2$ .....	24
Figura 8: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E versus $\log i $ . ....	26
Figura 9: Simulação matemática através de algoritmos genéticos. ....	27
Figura 10: Eletrodos rotatórios de laboratório mais comuns: (a) eletrodo de arame rotatório, (b) eletrodo de disco rotatório, (c) eletrodo de cilindro rotatório, (d) eletrodo cônico rotatório e (e) eletrodo hemisférico rotatório. ....	31
Figura 11: Diagrama de Pourbaix para o sistema $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ a 51 °C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do $\text{FeCO}_3$ . ....	44
Figura 12: Camada pura de carvão de ferro formado a 60°C e supersaturação de 1 a 3 vezes. .....	54
Figura 13: Camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor.....	56
Figura 14: Camada de carvão de ferro formada sobre a superfície seguida de um selamento parcial pela siderita, levando a um filme não protetor. ....	56
Figura 15: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras. ....	57
Figura 16: Curvas de polarização para ECR de N80.....	63
Figura 17: Diagrama para corrosão por $\text{CO}_2$ . ....	64
Figura 18: Efeito do $\text{CO}_2$ na corrosão do aço St52, em solução de $\text{NaCl}$ 3 %, $P_{\text{CO}_2}$ = 1 bar, T = 20 °C, 1000 rpm. (a) pH = 4. (b) pH = 5. ....	66



Figura 19: Célula eletroquímica utilizada nas análises. ....	71
Figura 20: Corpos de prova utilizados nas análises.....	72
Figura 21: Distribuição granulométrica da alumina utilizada nos experimentos de fluxo bifásico. ....	73
Figura 22: Análise inversa através de algoritmos genéticos para o eletrólito em condições estáticas.....	104
Figura 23: Análise inversa através de algoritmos genéticos para o eletrólito em condições dinâmicas.....	108

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Teste de deaeração da solução. (a) Monitoramento da temperatura. (b) Monitoramento da concentração de $O_2$ dissolvido. (c) Monitoramento do pH.....	79
Gráfico 2: Exemplo de curva obtida por Potencial de Circuito Aberto. Condição: sem tempo de imersão e 400 rpm de rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	81
Gráfico 3: Exemplo de curva obtida por Resistência a Polarização Linear. Condição: 5 horas de imersão e sem rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	81
Gráfico 4: Exemplo de curva obtida por Polarização Catódica. Condição: sem tempo de imersão e sem rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ...	82
Gráfico 5: Exemplo de curva tratada para obtenção das inclinações de Tafel. Condição: sem tempo de imersão e sem rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	82
Gráfico 6: Exemplo de curva obtida por Polarização Anódica. Condição: 1 hora de imersão e 400 rpm de rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	83
Gráfico 7: Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), obtido por OCP após 55 minutos, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. Mantida atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	85
Gráfico 8: Inverso da resistência a polarização ( $1/R_p$ ), diretamente proporcional à taxa de corrosão, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. ....	86
Gráfico 9: Polarização anódica a 0rpm de rotação do ECR. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	86
Gráfico 10: Polarização anódica a 400rpm de rotação do ECR. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	87
Gráfico 11: Polarização anódica a 800rpm de rotação do ECR. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	88
Gráfico 12: Potencial de pico ( $E_{pico}$ ), obtido pela polarização anódica, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho.....	89
Gráfico 13: Densidade de carga referente a meio pico de passivação (de $i = 0$ a $i_{pico}$ ) em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. ....	90
Gráfico 14: Resistência a polarização ( $R_p$ ), obtida por RPL ( $\pm 20$ mV em relação ao $E_{corr}$ , a 0,2 mV/s), em função da rotação do ECR. Mantido atmosfera rica em $CO_2$ sobre a solução. ....	92

Gráfico 15: Polarização anódica sem tempo inicial de imersão. –800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	93
Gráfico 16: Polarização anódica com 1 hora de imersão. –800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	94
Gráfico 17: Polarização anódica com duas horas de imersão. –800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	94
Gráfico 18: Polarização anódica com cinco horas de imersão. –800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	95
Gráfico 19: Densidade de corrente de pico ( $i_{pico}$ ), obtida pela polarização anódica, em função da rotação do ECR. ....	96
Gráfico 20: Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), obtido por OCP após 55 minutos, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	97
Gráfico 21: Resistência a polarização ( $R_p$ ), obtida por RPL ( $\pm 20$ mV em relação ao $E_{corr}$ , a 0,2 mV/s), em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	98
Gráfico 22: Polarização anódica a 800 rpm de rotação do ECR, com alumina. –800 a 200 mV em relação ao eletrodo de referência, a 1 mV/s. Mantido atmosfera rica em CO <sub>2</sub> sobre a solução. ....	99
Gráfico 23: Densidade de carga referente a meio pico de passivação (de $i = 0$ a $i_{pico}$ ) em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. ....	100
Gráfico 24: Curvas de polarização catódica (E versus log(i)). -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s. ....	101
Gráfico 25: Curva de polarização catódica para 0 h e 0 rpm. -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s. ....	101
Gráfico 26: Curva de E versus log(i) para 0 h e 0 rpm. Polarização realizada de -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s. ....	102
Gráfico 27: Curva de polarização catódica para 0h e 800rpm. -690mV a -1350mV, velocidade de varredura = 0,1mV/s. ....	106
Gráfico 28: Curva de E versus log(i) para 0h e 800rpm. Polarização realizada de -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s. ....	107

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Taxas de corrosão típicas para aço carbono em função da velocidade de fluxo do fluido.....	18
Tabela 2: Mecanismos de dissolução anódica do ferro em meios com CO <sub>2</sub> , conforme mecanismo proposto por Crolet.....	50
Tabela 3: Condições dos testes realizados por Denpo e Ogawa.....	62
Tabela 4: Condições de análise: valores médios de temperatura (T), pH e concentração de O <sub>2</sub> ([O <sub>2</sub> ]) no seio na solução. ....	77
Tabela 5: Teste de deaeração da solução de NaHCO <sub>3</sub> com CO <sub>2</sub> a 1 atm. ....	78
Tabela 6: Resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, organizados para análise do aumento do tempo de imersão. ....	84
Tabela 7: Valores de U e Re para 400 e 800 rpm.....	90
Tabela 8: Valores de $\tau_w$ e k para 400 e 800 rpm. ....	91
Tabela 9: Valores de U <sub>linear</sub> para 400 e 800rpm, considerando tubulação lisa de 2” de diâmetro. ....	91
Tabela 10: Resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, organizados para análise do aumento da velocidade de rotação.....	92
Tabela 11: Resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, organizados para análise da influência da adição de alumina, a 800 rpm. ....	97
Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos no estudo das inclinações de Tafel.....	109

## LISTA DE SIGLAS

### Letras Maiúsculas

#### Alfabeto Latino

AH	análise harmônica
$A_{1/2}$	área referente à primeira metade do pico de dissolução anódica, de $i = 0$ a $i_{\text{pico}}$
B	coeficiente de Stern-Geary
$C_{\text{dc}}$	condutância
$C_s$	coeficiente de simetria
D	Difusividade ( $\text{comprimento}^2/\text{tempo}$ )
E	potencial
$E_{\text{corr}}$	potencial de corrosão
$E_{\text{eq}}$	potencial de equilíbrio termodinâmico
$E_{\text{pico}}$	potencial de pico
$E^0$	potencial de eletrodo padrão
$E'$	potencial qualquer fora do equilíbrio termodinâmico e/ou do potencial de corrosão
ECR	eletrodo cilíndrico rotatório
ECnR	eletrodo cônico rotatório
EDR	eletrodo de disco rotatório
EHR	eletrodo hemisférico rotatório
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica
Eq	equivalente eletroquímico (massa)
F	número de Faraday = 96500 C
I	intensidade de corrente
K	coeficiente de solubilidade
M	representação de material metálico
Nu	número de Nusselt
OCP	Potencial de Circuito Aberto
$P_{\text{CO}_2}$	pressão parcial de $\text{CO}_2$ ( $\text{massa}/\text{tempo}^2\text{comprimento}$ )
$P_1$	pressão anterior à perda de carga ( $\text{massa}/\text{tempo}^2\text{comprimento}$ )
$P_2$	pressão após a perda de carga ( $\text{massa}/\text{tempo}^2\text{comprimento}$ )
Q	constante de reação instantânea
$q_{1/2}$	densidade de carga referente à $A_{1/2}$

R	resistência
$R_e$	resistência do eletrólito
$R_p$	resistência à polarização
RE	técnica de resistência eletroquímica
Re	número de Reynolds
RPL	técnica de resistência à polarização linear
S	área anódica (comprimento <sup>2</sup> )
Sc	número de Schmidt
Sh	número de Sherwood
T	temperatura
TC	taxa de corrosão (comprimento/tempo)
U	velocidade superficial do fluido (cilindro rotatório) ou velocidade média (tubulação) (comprimento/tempo)

#### Alfabeto Grego

$\Delta E$	diferença de potencial/polarização
$\Delta L$	comprimento considerado de uma tubulação (comprimento)
$\Delta P$	perda de carga (massa/tempo <sup>2</sup> comprimento)

#### Letras Minúsculas

##### Alfabeto Latino

$c_\infty$	concentração no seio da solução (mols/comprimento <sup>3</sup> )
d	diâmetro do cilindro rotatório (comprimento)
e	carga de um elétron
f	frequência
$f_f$	fator adimensional de fricção
i	densidade de corrente
$i_{corr}$	densidade de corrente de corrosão
$i_{lim}$	densidade de corrente limite
$i_p$	densidade de corrente de proteção

$i_{\text{pico}}$	densidade de corrente de pico
$k$	coeficiente de transferência de massa (mols/comprimento <sup>2</sup> tempo)
$k_b$	constante de Boltzmann (comprimento <sup>2</sup> massa/tempo <sup>2</sup> temperatura)
$l$	comprimento característico de um cilindro (comprimento)
$m$	massa
$n$	número de elétrons envolvidos em uma reação
$r$	raio do eletrodo cilíndrico (comprimento)
$t$	tempo
$v$	velocidade de varredura

### Alfabeto Grego

$\beta_a$	inclinação de Tafel anódica (potencial/década)
$\beta_c$	inclinação de Tafel catódica (potencial/década)
$\phi$	diâmetro de uma tubulação (comprimento)
$\eta$	sobrepotencial (potencial)
$\eta_a$	sobre-potencial ativacional (potencial)
$\eta_m$	sobre-potencial por transporte de massa (potencial)
$\mu$	viscosidade dinâmica (massa/comprimento.tempo)
$\pi$	constante $\cong 3,14$
$\rho$	densidade (massa/comprimento <sup>3</sup> )
$\tau_w$	tensão de cisalhamento devido à viscosidade (massa/tempo <sup>2</sup> comprimento)
$\nu$	viscosidade cinemática (comprimento <sup>2</sup> /tempo)
$\omega$	velocidade angular (radianos/tempo)

## RESUMO

Na indústria do petróleo, a extração de óleo e gás em poços cada vez mais profundos e em alta pressão e elevada temperatura leva a condições de operação cada vez mais extremas. Um dos maiores problemas encontrados é a falha por corrosão, principalmente induzida por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que está presente tanto na composição da jazida, quanto nos processos tecnológicos de extração. Este tipo de corrosão tem se estendido também às refinarias de petróleo e às indústrias petroquímicas que processam gases ricos em  $\text{CO}_2$ . Devido a grande disponibilidade e por serem mais viáveis financeiramente, os aços carbono e de baixa liga são os mais utilizados na confecção de equipamentos e tubulações, principalmente por satisfazerem os requisitos mecânicos, estruturais e de fabricação. Entretanto, estes materiais possuem baixa performance em relação à corrosão generalizada e por  $\text{CO}_2$ . Este trabalho tem como principal objetivo a avaliação da corrosão e da erosão-corrosão induzidos por  $\text{CO}_2$  em função do tempo de exposição do metal ao meio corrosivo e do fluxo do fluido na superfície metálica, através do uso de eletrodo cilíndrico rotatório. Esta avaliação foi realizada através de técnicas eletroquímicas, utilizando-se como meio corrosivo uma solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M saturada com  $\text{CO}_2$ . Comparando-se o regime estático com o dinâmico, verificou-se que a formação do carbonato de ferro na superfície metálica e a sua passivação são dificultadas com a presença de fluxo. Em condições dinâmicas, entretanto, praticamente não se observou a influência da rotação no valor da taxa de corrosão após a formação do filme. Identificou-se um aumento inicial da taxa de corrosão com o tempo, o qual possivelmente é resultado de um processo de acidificação localizada decorrente da exposição da matriz de carbetto. A técnica de extrapolação de Tafel demonstrou a existência de mais de uma reação catódica envolvida no processo corrosivo e a constante de Stern-Geary calculada foi inferior à usualmente utilizada para a corrosão induzida por  $\text{CO}_2$ . Analisando o efeito da erosão no sistema, foi possível observar o efeito adicional da erosão sobre o processo corrosivo nos resultados das análises eletroquímicas, principalmente no que diz respeito a densidade de carga envolvida na passivação da superfície metálica.

**Palavras-chave:** corrosão por  $\text{CO}_2$ , erosão-corrosão, técnicas eletroquímicas



## ABSTRACT

In the oil industry, the extraction of oil and gas from ever deeper wells under high pressure and temperature leads to increasingly extreme operating conditions. One of the major problems encountered is corrosion failure, particularly that induced by carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ), which is present both in the composition of the deposit and in technological extraction processes. This type of corrosion has also extended to the oil refineries and petrochemical plants that process  $\text{CO}_2$ -rich gases. Thanks to their widespread availability and their greater economic viability, carbon and low-alloy are the steels most commonly used in the manufacture of equipment and pipelines, mainly because they meet mechanical, structural and manufacturing requirements. However, these materials perform poorly in terms of overall and  $\text{CO}_2$ -related corrosion. The main purpose of this study was to evaluate the corrosion and erosion-corrosion induced by  $\text{CO}_2$  as a function of the metal's exposure time to the corrosive medium and of the liquid flow on the metal surface, using a cylindrical rotating electrode. This evaluation was carried out by electrochemical techniques, using as the corrosive medium a  $\text{CO}_2$ -saturated solution of  $\text{NaHCO}_3$  0.5 M. A comparison of the static and dynamic regimes indicated that the formation of iron carbonate on the metal surface and its passivation are hindered by the presence of a flow. Under dynamic conditions, however, the influence of the rotation on the corrosion rate after formation of the film was found to be practically inexistent. An initial increase was found to occur in the corrosion rate over time, possibly originating from a process of localized acidification resulting from exposure of the carbide matrix. Tafel's extrapolation technique revealed the existence of more than one cathodic reaction involved in the corrosive process, and the Stern-Geary constant calculated here was lower than that normally used for  $\text{CO}_2$ -induced corrosion. Analyzing the effect of erosion on the system, the additional effect of erosion on the corrosive process was clearly evidenced in the results of the electrochemical analyses, particularly with respect to the charge density involved in the passivation of the metal surface.

**Keywords:**  $\text{CO}_2$  corrosion, erosion-corrosion, electrochemical techniques.

## CAPÍTULO 1

### - INTRODUÇÃO -

“Alguém disse que não poderia ser feito e ele -  
com uma risada - respondeu que aquilo talvez  
não pudesse ser feito, mas que ele não diria isso  
até que tivesse tentado”.

(Edgard A. Guest)

## **1. Introdução**

### ***1.1 Motivação***

Atualmente, as atividades operacionais relacionadas à busca de novos poços de petróleo e gás envolvem prospecção em poços cada vez mais profundos e expostos à alta pressão e temperatura, além de águas profundas. Nestas condições, a corrosão continua a ser o maior obstáculo operacional para o sucesso na produção de hidrocarbonetos e o seu controle e gerenciamento são necessários para a segurança das operações e na diminuição dos custos de produção.[1]

As falhas de corrosão, as quais são na maioria relacionadas com a corrosão por dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), são responsáveis por 25% dos incidentes relacionados com segurança, 8,5% no aumento do capital gasto, 5% da perda de produção e 11,5% no aumento dos gastos com a extração.[1]

A indústria prefere a utilização do aço carbono e de baixa liga, os quais estão disponíveis em grandes volumes e satisfazem os requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. A tecnologia destes aços está bem desenvolvida, representando uma escolha econômica para muitas aplicações. Entretanto, possuem baixa performance em relação à corrosão generalizada e por  $\text{CO}_2$ . Dadas as condições associadas à produção de petróleo e gás e ao transporte destes, a corrosão sempre será um risco em potencial, principalmente na presença de fase aquosa em contato com o aço.[1]

### ***1.2 Objetivo***

Motivado pelos fatores acima descritos, o trabalho aqui apresentado tem como principal objetivo a avaliação da corrosão e da erosão-corrosão induzidos por  $\text{CO}_2$  em função do tempo de exposição do metal ao meio corrosivo e do fluxo do fluido na superfície metálica, através do uso de eletrodo cilíndrico rotatório. As técnicas eletroquímicas utilizadas são o Potencial de Circuito Aberto, a Resistência à Polarização Linear, a Polarização Anódica e a Polarização Catódica.

A longo prazo, este trabalho trará subsídios para a correlação dos testes em laboratório com a corrosão encontrada em campo, correlacionando a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho com a velocidade superficial em linhas e equipamentos. Para isso, será necessário complementar este estudo com outras avaliações, algumas citadas no capítulo de sugestões.

### ***1.3 Estrutura da dissertação***

O presente trabalho será apresentado da seguinte forma:

- Capítulo 2: Fundamentação Teórica

Neste capítulo será abordada a teoria que embasa este trabalho, como a explicação de processos corrosivos, as técnicas eletroquímicas utilizadas no estudo da corrosão, as equações que descrevem o sistema de eletrodo cilíndrico rotatório e os efeitos de fluxo.

- Capítulo 3: Corrosão por CO<sub>2</sub>

Os fatores que afetam a corrosão induzida por CO<sub>2</sub>, seu mecanismo, produtos e tipos de corrosão são temas deste capítulo. Os conceitos aqui descritos são aceitos praticamente por todos os pesquisadores.

- Capítulo 4: Pesquisas relacionadas diretamente com o trabalho apresentado

Os trabalhos citados neste capítulo contribuem para o esclarecimento de alguns comportamentos observados no desenvolvimento desta dissertação, estando relacionados com as variáveis estudadas: tempo de imersão, fluxo e erosão.

- Capítulo 5: Materiais e Métodos de Análise

O leitor encontrará neste capítulo os materiais utilizados para o desenvolvimento deste projeto, além dos métodos eletroquímicos de avaliação da corrosão nos quais as discussões foram baseadas.

- Capítulo 6: Resultados e Discussão

Todas as etapas do desenvolvimento deste trabalho encontram-se neste capítulo, com os seus respectivos resultados e a discussão destes.

---

- Capítulo 7: Conclusão

Neste capítulo foram resumidos os principais resultados desta dissertação.

- Capítulo 8: Sugestões

Como sugestões, foram descritas as próximas etapas para que o objetivo final seja alcançado, ou seja, para que se consiga correlacionar o comportamento corrosivo obtido em laboratório com eletrodo cilíndrico rotatório com o encontrado em situações reais de campo.

- Capítulo 9: Referências

Neste capítulo estão descritos os artigos e livros utilizados para pesquisa e confecção desta dissertação.

## CAPÍTULO 2

### - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA -

"Os amigos são aqueles que estão totalmente à vontade para colocar em comum as grandes dificuldades, as grandes experiências. A amizade é o desafio de chegar mais longe, com o apoio de alguém que sempre está no caminho".

(Victor Feytor Pinto)

## 2. Fundamentação Teórica

### 2.1 Processos Corrosivos

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos[2]:

a) mecanismo eletroquímico: onde ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito;

b) mecanismo químico: onde ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

Durante um processo corrosivo, a interface eletrodo/eletrólito adquire estrutura conhecida como dupla camada elétrica, na qual alguns fatores - tais como: i) separação de cargas entre os elementos do metal e os íons da solução, ii) interação entre os íons da solução e moléculas de água, iii) adsorção de íons no eletrodo e iv) processos difusionais e migracionais de espécies iônicas - ocorrem de maneira particular e com importância fundamental no entendimento deste processo.[3]

Na corrosão eletroquímica, os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra, aparecendo uma pilha de corrosão.

#### 2.1.1 Pilhas Eletroquímicas

Quando se liga dois eletrodos através de um circuito metálico externo obtém-se uma pilha eletroquímica. Estes sistemas permitem a transformação de energia química, liberada pelas reações de oxi-redução que ocorrem nos eletrodos, em energia elétrica; e de energia elétrica, fornecida por fonte de corrente elétrica, em energia química, provocando as reações de oxi-redução nos eletrodos. No primeiro caso, tem-se um processo espontâneo e no segundo um processo não espontâneo.[2]

Uma pilha eletroquímica apresenta os seguintes componentes (Figura 1)[2]:

- ânodo: eletrodo em que há oxidação (corrosão), formando íons metálicos positivos, que migram para o eletrólito;

- eletrólito: condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo;

- cátodo: eletrodo onde ocorre a reação de redução, a partir dos íons positivos existentes na solução;

- circuito metálico: ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde ocorre o transporte dos elétrons, no sentido ânodo-cátodo.

Para a extinção da corrosão é necessário remover um desses componentes visando à destruição da pilha. Pode-se retirar o cátodo, a ligação metálica e o eletrólito, porém o ânodo, sendo a própria estrutura metálica que se deseja proteger, não pode ser retirado[2].

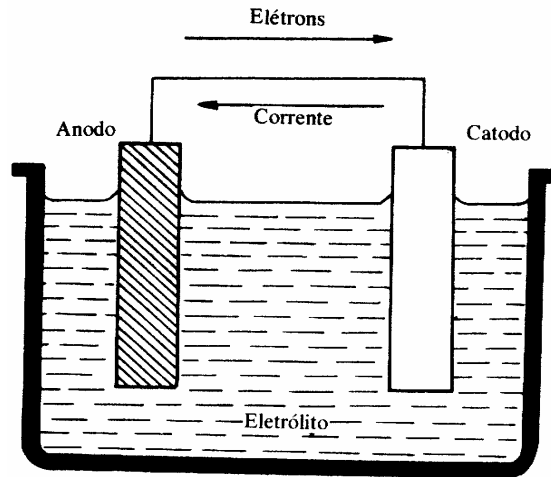


Figura 1: Representação de pilha eletroquímica.[2]

Para processos espontâneos, destacam-se os seguintes tipos de pilhas[2]:

a) Pilha de eletrodos metálicos diferentes: É o tipo de pilha de corrosão que ocorre quando dois metais diferentes estão em contato e imersos num mesmo eletrólito, também chamada de pilha galvânica. Enquanto o metal com menor potencial de redução funciona como ânodo na pilha, cedendo elétrons e, portanto, sendo corroído, o outro metal, que funciona como cátodo, fica protegido. Dois exemplos típicos de pilhas de eletrodos metálicos diferentes são:

- Pilha ativo-passiva: ocorre quando uma película fina de óxido, ou outro composto insolúvel, e aderente na superfície metálica é destruída em pontos localizados, formando pequenos pontos de metal ativo (ânodos) circundados por grandes áreas de metal passivado (cátodo), dando lugar a uma diferença de potencial entre essas áreas. A destruição da passividade pode ocorrer pela ação de íons cloreto, brometo e iodeto, que penetram na rede cristalina da película passivadora, ou a dispersam sob forma coloidal, aumentando sua permeabilidade. A destruição pode ocorrer também por danos mecânicos, como por meio de riscos na camada protetora.



- Pilha de ação local: ocorre quando os ânodos e os cátodos estão em contato direto, em presença de um eletrólito. Exemplos típicos são materiais compostos por diferentes metais que possuem variação de potencial dentro de uma única peça.

b) Pilha de Concentração: Ocorre quando materiais metálicos da mesma natureza originam uma diferença de potencial, ocasionando processos de corrosão. Isto ocorre quando se tem o mesmo material metálico em contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito (pilha de concentração iônica) ou em contato com o mesmo eletrólito, porém em locais em que os teores de gases dissolvidos são diferentes (pilha de aeração diferencial).

- Pilha de concentração iônica: são pilhas formadas por materiais metálicos de mesma natureza, em contato com soluções de diferentes concentrações. De acordo com a equação de equilíbrio abaixo, para um eletrodo metálico, verifica-se que, diminuindo-se a concentração dos íons  $M^{n+}$ , o equilíbrio tende a se deslocar no sentido inverso, aumentando a tendência à perda de elétrons e elevando, conseqüentemente, o valor do potencial de oxidação. Da mesma forma, o aumento da concentração diminui este potencial.



Assim, o ânodo é o eletrodo que está imerso na solução mais diluída e o cátodo é aquele que está imerso na solução mais concentrada.

- Pilha de aeração diferencial: é a pilha constituída de materiais da mesma natureza, em contato com um mesmo eletrólito e de concentração uniforme, mas apresentando regiões com diferentes teores de gases dissolvidos. Como ocorre com mais freqüência em regiões diferentemente aeradas, é conhecida também como pilha de oxigenação diferencial. A diferença da concentração de oxigênio, presente no ar, origina uma diferença de potencial, funcionando o eletrodo mais aerado como cátodo e o menos aerado como ânodo.

c) Pilhas de temperaturas diferentes (ou termogalvânicas): São pilhas constituídas de um mesmo material metálico, ou outro condutor, imerso em eletrólitos de mesma composição inicial, porém em temperaturas diferentes. Este tipo de pilha costuma ocorrer quando se tem o material metálico imerso em eletrólito que apresenta áreas diferentemente aquecidas. Já que a elevação da temperatura aumenta a velocidade das reações eletroquímicas, bem como a velocidade de difusão, admite-se que a elevação da temperatura torna mais rápido o processo corrosivo. Entretanto, outros fatores devem ser considerados para explicar os casos nos quais a velocidade do processo diminui com a elevação da temperatura, como a eliminação de gases

dissolvidos (oxigênio, por exemplo), diminuindo a ação despolarizante desse gás e, conseqüentemente, o processo corrosivo. Outro fato a ser considerado é o da influência da elevação da temperatura sobre as propriedades das películas protetoras formadas sobre os materiais metálicos, podendo levar à variação de porosidade, volatilidade e plasticidade.

No caso das pilhas eletroquímicas irreversíveis, destacam-se as pilhas eletrolíticas, onde a diferença de potencial é proveniente de uma fonte de energia externa, não sendo necessário que os eletrodos sejam diferentes em sua natureza química. Neste processo, um dos eletrodos funciona como ânodo ativo, perdendo elétrons e, portanto, oxidando-se. Em geral, a quantidade de metal oxidado ou corroído na área anódica pode ser calculada usando-se a relação quantitativa (Lei de Faraday) que existe entre a quantidade de corrente que passa através de um eletrólito e a massa do material que é oxidado ou reduzido nos eletrodos (Equação 1).[2]

Equação 1

$$m = \frac{EqIt}{F}$$

Sendo “m” a massa de metal oxidada em grama, “Eq” o equivalente eletroquímico em gramas, “I” a intensidade de corrente em ampéres (A), “F” a constante de Faraday (96500 C) e “t” o tempo em segundos. Para a reação anódica do ferro metálico a  $\text{Fe}^{2+}$ , o equivalente eletroquímico é igual a  $55,85 \text{ g} / 2 = 27,925 \text{ g}$ . [2]

Neste processo, o metal que funciona como ânodo é rapidamente oxidado, sofrendo um processo corrosivo bem mais acentuado e rápido do que o verificado para o processo espontâneo. Como o ânodo fica protegido pela energia externa aplicada e não pelo consumo do ânodo, pode-se usar um ânodo inerte somente para completar o circuito eletroquímico, como o de grafite.[2]

### 2.1.2 Velocidade de Corrosão

Em termos eletroquímicos, a velocidade de um processo corrosivo é expressa em termos da corrente de corrosão[4], podendo ser representada pela perda de massa do material metálico em função do tempo por unidade de área. Exprimindo essa velocidade em equivalente-grama por unidade de área anódica (S) por segundo, o seu valor será obtido pela relação[2]:

Equação 2

$$\frac{m}{EqSt} = \frac{I}{FS}$$

Sendo “m” a massa de metal oxidada em grama, “Eq” o equivalente eletroquímico em gramas, “S” a área anódica em cm<sup>2</sup>, “I” a intensidade de corrente em ampéres (A), “F” a constante de Faraday (96500 C) e “t” o tempo em segundos.

A velocidade de corrosão eletroquímica é diretamente proporcional à intensidade da corrente de corrosão que, por sua vez, depende do potencial da célula de corrosão e da resistividade dos circuitos metálico e eletrolítico.[2]

Excepcionalmente possui valor constante, uma vez que diversos fatores interferem na velocidade de corrosão, como a formação de filmes protetores na superfície metálica. Os comportamentos possíveis de se encontrar estão representados na Figura 2. A curva “A” representa velocidade constante da corrosão eletroquímica, que ocorre quando a superfície metálica não varia, o produto de corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante. Da mesma forma tem-se a curva “B”, com um período de indução que está relacionado com o tempo gasto pelo agente corrosivo para destruir as películas protetoras previamente existentes. A curva “C” simula a velocidade inversamente proporcional à quantidade do produto de corrosão formado, que ocorre quando o produto de corrosão é insolúvel e adere à superfície metálica. Já a curva “D” representa o crescimento rápido da velocidade, quando os produtos de corrosão são solúveis e a área anódica do metal aumenta.

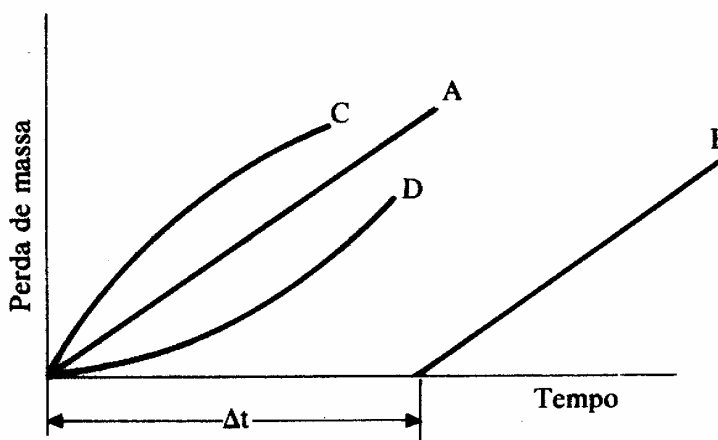


Figura 2: Diversos comportamentos das curvas de corrosão.[2]

Quando a concentração do agente corrosivo é pequena, a curva catódica atinge o limite difusional e a velocidade de corrosão passa a ser controlada pelo transporte de reagentes aos centros de ataque do metal, sendo a corrente de corrosão tanto menor quanto menor for a

concentração. Se a condutividade do eletrólito é baixa, há um forte componente de polarização por queda ôhmica que também provoca uma diminuição no valor da corrente de corrosão.[4]

Portanto, quanto menor for a corrente de troca da reação catódica ou anódica, menor será a magnitude da corrosão.[4]

### 2.1.3 Polarização

Todo metal imerso em uma solução contendo seus próprios íons, na ausência de reações paralelas, possui um potencial  $E_{eq}$  dado pela equação de Nernst (Equação 3)[2].

Equação 3

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Rd]}$$

Onde: “ $E_{eq}$ ” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, em volts (V), “ $E^0$ ” é o potencial de eletrodo padrão, também em volts, “ $R$ ” é a constante dos gases perfeitos, igual a 8,314 J/Kmol, “ $T$ ” é a temperatura do meio, em K, “ $n$ ” é o número de elétrons envolvidos na reação, “ $F$ ” é a constante de Faraday (96500 C), “[Ox]” é a concentração de íon oxidados e “[Rd]” é a concentração de íons reduzidos.

Se uma corrente circular por este eletrodo, o potencial variará e o novo valor de potencial  $E'$  dependerá da corrente aplicada. A diferença entre os dois potenciais é conhecida como sobre-potencial[2]:

Equação 4

$$\eta = E' - E_{eq}$$

Onde: “ $\eta$ ” é o sobre-potencial, em V, “ $E'$ ” é o potencial do eletrodo fora do equilíbrio termodinâmico, em V, e “ $E_{eq}$ ” é o potencial de equilíbrio termodinâmico, também em V.

Pode ocorrer que o potencial inicial seja diferente do potencial de equilíbrio termodinâmico, devido a reações e fenômenos que interferem no processo. Este é o caso mais comum em corrosão, sendo este valor conhecido como potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) ou potencial misto. O potencial de corrosão também varia ao circular uma corrente pelo eletrodo, sendo esta variação conhecida como polarização ( $\Delta E$ ).[2]

Quando dois metais diferentes são ligados e mergulhados em um eletrólito, estabelece-se uma diferença de potencial entre os eletrodos resultantes. Fechando-se o circuito externo, observa-se uma diminuição dessa diferença de potencial com o tempo. O potencial do ânodo

se aproxima ao do cátodo e vice e versa. Tem-se o que se chama polarização dos eletrodos: polarização anódica no ânodo e polarização catódica no cátodo. As causas dessa variação podem ser as reações secundárias que conduzem à formação de películas protetoras ou reforço da película já existente, a destruição de películas existentes, fenômenos de adsorção de gases contidos na solução e o estabelecimento de um estado estacionário, que pode ser provocado pela saturação da solução nas vizinhanças do eletrodo ou pela diminuição da concentração de uma espécie iônica que se deposita ou se desprende do cátodo.[2]

A relação entre a polarização de um metal e a densidade de corrente elétrica correspondente foi estabelecida por Tafel (lei de Tafel)[2]. A expressão matemática desta lei é conhecida como equação de Tafel:

Equação 5

$$E' - E_{corr} = \Delta E = a + b \log i$$

Sendo: “E” o potencial do metal no eletrólito em uma determinada condição, em V, “E<sub>corr</sub>” é o potencial de repouso do mesmo metal no mesmo eletrólito, em V, “ΔE” é a polarização, que pode ser anódica ou catódica, também em V, “a” e “b” são constantes obtidas experimentalmente, e “i” é a densidade de corrente elétrica, em mA/cm<sup>2</sup>.

Quando as reações anódicas e catódicas acontecem em um metal, há polarização mútua. Usando a Figura 3 que relaciona o potencial (E) e a corrente (I), pode-se ter os resultados: quando I for zero, E<sub>a</sub> e E<sub>c</sub> representam os potenciais reversíveis de equilíbrio das meias pilhas correspondentes. Com a polarização mútua dos eletrodos, os ânodos se tornam mais nobres e os cátodos se tornam mais ativos, tendo-se os valores E'<sub>a</sub> e E'<sub>c</sub>. O potencial da pilha é igual à corrente I' que flui no circuito, multiplicada pela resistência R, resistência total do circuito de corrosão (dos condutores metálico e eletrolítico e das películas). Tem-se então:[2]

Equação 6

$$(E'_c - E'_a) = I' R$$

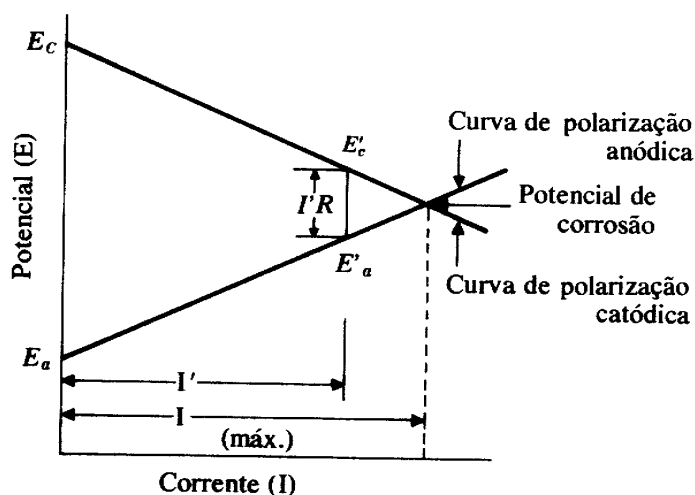


Figura 3: Representação das curvas de polarização anódica e catódica.[2]

Se o ânodo e o cátodo estiverem em curto-circuito e o eletrólito for de alta condutividade,  $R$  é muito pequeno e então a corrente de corrosão será máxima. O potencial decresce para um mínimo e é chamado de potencial de corrosão: ponto de intersecção das duas curvas de polarização.[2]

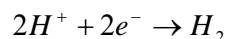
Conforme a polarização das reações dos eletrodos se processa, a velocidade de corrosão é limitada, sendo evidente que quanto mais polarizada se tornar uma reação do eletrodo, menor é a velocidade de corrosão resultante. Portanto, quanto maior a polarização, menor é a sua ação prejudicial na corrosão.[2]

Os diferentes tipos de polarização são[2]:

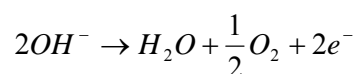
a) Polarização por concentração: é causada pela variação da concentração que ocorre sob condições de irreversibilidade, entre o volume do eletrólito que está em contato com o eletrodo e o resto do eletrólito. Quando é fornecida corrente elétrica a uma pilha, íons positivos são reduzidos na superfície do cátodo e quanto maior for o valor da corrente, maior será a taxa de redução do cátion. À medida que o cátion se reduz, a concentração do eletrólito nas vizinhanças do cátodo decresce, a não ser que o número de íons reduzidos seja repostado por migração, difusão iônica, agitação mecânica ou convecção. Nas pilhas eletroquímicas usuais, os efeitos da migração, difusão ou convecção são incapazes de repor todos os cátions que se reduzem ou se descarregam. Deste modo, durante a passagem da corrente elétrica, existe sempre um gradiente, no tempo, entre a concentração (atividade) inicial e a concentração existente. Como conclusão, tem-se que a polarização por concentração no ânodo polariza em direção catódica e no cátodo, em direção anódica. Assim, para um dado potencial de um metal, a velocidade do processo é determinada pela velocidade com que os íons ou outras

substâncias envolvidas na reação se difundem, migram ou são transportados por outros meios, como agitação ou convecção, visando homogeneizar a solução.

b) Polarização por ativação: é causada por uma lenta reação do eletrodo. Para que uma reação homogênea se realize com velocidade apreciável, ela requer uma energia de ativação. Esse tipo de polarização ocorre frequentemente em eletrodos que envolvem a redução do  $H^+$ :

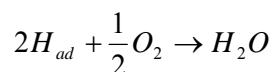


A polarização ocorre também em casos em que se tenha o desprendimento de oxigênio no ânodo:



Em alguns casos, como o do zinco, mesmo o metal sendo anódico ao hidrogênio, ele dissolve-se lentamente em ácidos não-oxidáveis. Isso porque há a formação inicial de átomos de hidrogênio que ficam adsorvidos firmemente ao eletrodo metálico, impedindo contato com a solução e funcionando como uma espécie de barreira química e elétrica. Essa reação é relativamente rápida se comparada à reação mais lenta de combinação dos átomos de hidrogênio adsorvidos para formar moléculas de hidrogênio gasoso. A reação prossegue somente quando o hidrogênio adsorvido é movido.

O aumento da velocidade do ataque ao metal pode ser feito retirando-se o hidrogênio por um ataque químico, como, por exemplo, o oxigênio, que age como despolarizante, de acordo com a reação:



Dessa forma, verifica-se que a velocidade de corrosão é maior em meio aquoso aerado.

No caso geral de polarização por ativação, a sobre-tensão é a diferença entre o potencial observado para liberar uma substância e o potencial no qual esta é liberada num eletrodo de platina. Esta sobre-tensão depende de vários fatores, como a natureza do eletrodo e a densidade de corrente.

c) Polarização ôhmica: a sobre-tensão ôhmica resulta em uma queda de  $iR$  na superfície do eletrodo, onde  $i$  é a densidade de corrente e  $R$ , a resistência. Esta queda pode ser

causada pela formação e deposição de produtos sólidos ou películas na superfície metálica. O produto iR declina simultaneamente com a retirada da corrente.

A grandeza da corrente produzida por uma pilha galvânica é limitada pela resistência do eletrólito e a polarização dos eletrodos. Verifica-se que a ação da polarização influencia a velocidade de corrosão da seguinte forma[2]:

a) a polarização ocorre predominantemente nas áreas anódicas – a reação de corrosão é controlada anodicamente;

b) a polarização ocorre predominantemente nas áreas catódicas – a reação de corrosão é controlada catodicamente;

c) quando a resistência do eletrólito é tão elevada que a corrente resultante não é suficiente para polarizar, apreciavelmente, as áreas anódicas e catódicas – o controle se dá pela resistência;

d) a polarização ocorre, em extensão apreciável, tanto no ânodo quanto no cátodo, tendo-se, então, um controle misto.

#### *2.1.4 Tipos de Corrosão*

A caracterização da forma de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Os principais tipos de corrosão são[2]:

a) Uniforme: a corrosão ocorre em toda a extensão da superfície, ocorrendo a perda uniforme de espessura.

b) Por placas: a corrosão localiza-se em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.

c) Alveolar: a corrosão ocorre na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.

d) Puntiforme: a corrosão ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro.

Segundo Schmitt[5], a formação de pites requer que os filmes protetores possuam defeitos localizados. Estes defeitos podem ocorrer devido a não uniformidade de crescimento do filme e/ou a destruição localizada por ataque hidro-mecânico (elevada tensão de cisalhamento, erosão ou cavitação), pela superfície arranhada, ou por tensão mecânica. O dano causado pela corrosão pode ser mais profundo nos pontos onde os defeitos existem,



enquanto que as áreas adjacentes a estes pontos sofrem somente pequena perda de massa. O resultado deste processo é a formação de pites ou estruturas tipo mesa. Em muitos casos, as taxas de penetração são muito maiores do que as de corrosão uniforme, caso não existisse o filme de produto de corrosão.

e) Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde as suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.

f) Intragranular: a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor solicitação mecânica, tendo-se também a corrosão sob tensão fraturante.

g) Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, que se propagam em diferentes direções e que não se cruzam. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas ou com metais, ocasionando o deslocamento do revestimento.

h) Esfoliação: a corrosão se processa em diferentes camadas e o produto de corrosão, formado entre a estrutura de grãos alongados, separa as camadas ocasionando o inchamento do material metálico.

i) Acelerada por fluxo: é definida como o aumento da corrosão devido ao aumento da intensidade da turbulência e da transferência de massa como resultado do fluxo de um fluido sobre a superfície[6].

Na corrosão induzida por  $\text{CO}_2$ , objeto de estudo deste trabalho, ocorre primeiramente a corrosão generalizada e também três variantes de corrosão localizada (pitting, ataque tipo mesa e corrosão induzida por fluxo localizado).[5][1] No estudo da corrosão por  $\text{CO}_2$ , uma distinção clara pode ser feita entre a corrosão pura por  $\text{CO}_2$  e a interação combinada da erosão com a corrosão por  $\text{CO}_2$ .

### *Pitting*

A corrosão tipo pitting ocorre em baixas velocidades de fluxo e em temperaturas de ponto de orvalho em poços de produção de gás. No campo, somente pites ocasionais têm sido observados em regiões adjacentes às inclusões não metálicas ou relacionados ao ataque tipo mesa. A susceptibilidade ao pitting aumenta com a temperatura e com a pressão parcial de  $\text{CO}_2$ . Schmitt[1] reportou que todas as ligas de interesse técnico podem sofrer corrosão por pitting em meios com  $\text{CO}_2$ . Ele também mostrou que adições de chumbo inibem a corrosão localizada através da deposição nos locais anódicos. Por outro lado, Videm[25] concluiu que o pitting do aço carbono em meios com  $\text{CO}_2$  é quase independente da presença de cloretos.

*Ataque tipo mesa*

O ataque tipo mesa é um tipo de corrosão localizada e ocorre em condições de fluxo baixo a médio, onde o filme de carbonato de ferro protetor é formado, mas é instável ao regime de operação. Ele se manifesta como degraus de fundo liso e bordas afiadas.[1]

Crolet *et al.*[1] propuseram que a formação de um par galvânico micro-estruturalmente formado entre o aço (fase ferrita) e a camada de cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) é uma possível causadora do ataque tipo mesa em meios ausentes de enxofre. De acordo com este mesmo autor, este tipo de corrosão foi observado em poços de petróleo maduros ou em poços novos de gás sob altas pressões de gases ácidos. Mesmo na presença de altas taxas de fluxo do fluido, suas características são totalmente diferentes das falhas de erosão. O ataque tipo mesa pareceu ser pouco sensível à velocidade da água na tubulação, mas extremamente dependente da composição do fluido.

Ikeda *et al.*[1] atribuíram a iniciação do ataque tipo mesa às reações competitivas de formação de filme entre o carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) e a magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Entretanto, nas condições atuais de campo,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  não tem sido detectado. A co-deposição dos dois compostos poderia iniciar a corrosão tipo mesa pelo distúrbio na formação do filme protetor. Eles concluíram que a iniciação do mecanismo está fortemente relacionada com a formação de um filme de  $\text{FeCO}_3$  pouco protetor ou com a destruição localizada do filme protetor.

Videm[1] mostrou que o ataque tipo mesa induzido pelo fluxo poderia ocorrer em água saturada com  $\text{FeCO}_3$  sob condições de fluxo turbulento onde a formação de filme é prevenida localmente. Em um trabalho similar, Dugstad[1] demonstrou que a iniciação do ataque tipo mesa é resultado de uma instabilidade do filme de  $\text{FeCO}_3$ . Entretanto, a instabilidade química do filme tem uma maior influência na formação do ataque tipo mesa do que o efeito mecânico da dinâmica do fluxo. Dugstad[1] então verificou a relação entre a quantidade de  $\text{Fe}^{2+}$  no meio e a iniciação do ataque tipo mesa para ambientes sem enxofre. De acordo com seus estudos, quando o ataque tipo mesa é iniciado, uma célula galvânica é provavelmente estabelecida, onde a superfície recoberta com o filme é a região catódica e as áreas atacadas são anódicas. Traços de concentração de Cr, quando adicionados no aço carbono, reduzem o ataque tipo mesa.

*Corrosão localizada induzida pelo fluxo*

Este tipo de corrosão inicia-se com pites e/ou ataque tipo mesa acima de fluxos críticos. Ele se propaga pela turbulência local criada pelo pite, por degraus no ataque tipo mesa ou pela geometria das instalações. As condições de fluxo podem impedir a re-formação de uma camada protetora no metal exposto. A corrosão localizada induzida pelo fluxo é

principalmente observada em experimentos de laboratório na ausência completa de controle da composição química do fluido.[1]

### 2.1.5 Erosão-corrosão

Enquanto que a erosão é considerada um fenômeno puramente mecânico de remoção ou destruição do metal, o processo de erosão-corrosão é definido como o aumento da corrosão devido ao choque de partículas contidas em um fluido (partículas sólidas em um líquido, gotas de líquido em um gás, partículas sólidas em um gás) em uma superfície sólida, como resultado do fluxo do fluido sobre a superfície[6][2]. Portanto, é resultado da ação combinada da erosão mecânica com a corrosão, podendo ser considerado como corrosão acelerada por erosão mecânica do filme de corrosão protetor, sendo mais severo em meios bi ou multi-fásicos[5].

A perda de massa resultante normalmente é bem superior à soma das perdas obtidas pela erosão e corrosão puras. Esta diferença é considerada como efeito de sinergia dos dois processos.[7]

A velocidade tem uma influência muito grande nos processos de erosão-corrosão, uma vez que o aumento da velocidade geralmente resulta em um ataque mais acentuado. Abaixo encontra-se a correlação típica destas variáveis para o aço carbono:[2]

Tabela 1: Taxas de corrosão típicas para aço carbono em função da velocidade de fluxo do fluido.[2]

Velocidade de fluxo (cm/s)	30,48	122	823
Taxa de corrosão (mg/dm <sup>2</sup> *dia)	34	72	254

O processo de erosão-corrosão pode levar facilmente ao aparecimento de pequenas regiões anódicas em contato com grandes extensões catódicas, levando à rápida falha do material. Ele se manifesta em forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e em um sentido direcional de ataque.[2]

Na produção de óleo e gás é comum se encontrar areia nas correntes de produção e quando a velocidade do fluxo é suficientemente alta, esta areia pode erodir as tubulações, válvulas e outros equipamentos da planta[5]. O processo erosão-corrosão ocorre mais intensamente em estrangulamentos ou em desvios de fluxos, como cotovelos, curvas e ejetores de vapor[2].

Os métodos mais usuais para combater a erosão-corrosão são:

- a) emprego de materiais mais resistentes;
- b) alteração de projeto, visando modificações no formato ou geometria dos equipamentos;
- c) acréscimo de diâmetro de uma tubulação de modo a diminuir a velocidade do fluido, assegurando-lhe fluxo laminar;
- d) direção das tubulações de entrada para o centro de tanques, ao invés de colocá-las próximas às paredes laterais;
- e) modificações no meio corrosivo: deaeração e emprego de inibidores;
- f) revestimentos;
- g) proteção catódica; entre outros.

## ***2.2 Técnicas eletroquímicas para estudo de processos corrosivos***

### ***2.2.1 Potencial de Circuito Aberto***

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. Esse potencial é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto.[8]

Em muitas aplicações existe o interesse em se acompanhar o valor do potencial de corrosão ao longo do tempo, sendo conveniente fazer um registro contínuo da variação do potencial. Este procedimento é recomendado, sobretudo nos estágios iniciais do ensaio. A maioria dos metais, principalmente os que se passivam, apresentam uma película fina de óxido na sua superfície. Quando um metal desses é imerso numa solução corrosiva, ocorre inicialmente a dissolução dessa película. Esta etapa, em geral, é acompanhada por uma variação acentuada do potencial de corrosão, como pode ser observado na Figura 4. No início, o potencial de corrosão se mantém num valor mais elevado e, após um tempo, ele cai bruscamente para valores mais baixos. Esta queda de potencial é atribuída à dissolução da película de óxido pelo processo de dissolução redutiva.[8]

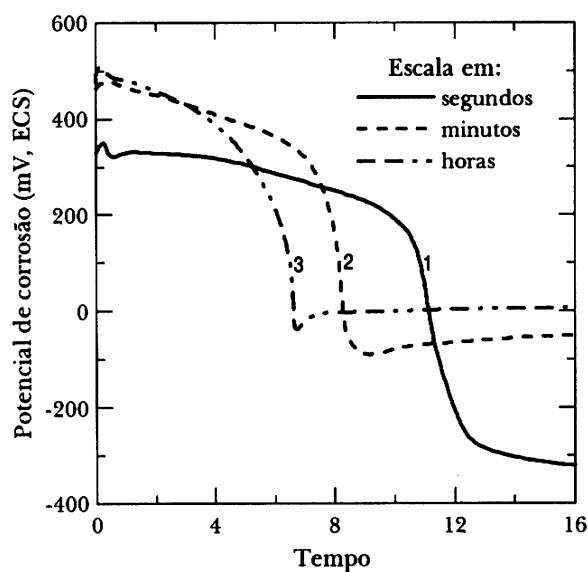


Figura 4: Variação do potencial de corrosão, em função do tempo, do aço inoxidável AISI 304, em solução de 5 % HNO<sub>3</sub>. [8]

Em alguns meios pode-se formar na superfície do metal uma película passiva ou pseudo-passiva pelo mecanismo de precipitação. A formação dessa película, apesar de ocorrer quase instantaneamente, inicia-se somente após um tempo após imersão, ou seja, após o tempo de incubação. Durante a precipitação, o potencial de corrosão aumenta consideravelmente, como se pode constatar na Figura 5. [8]

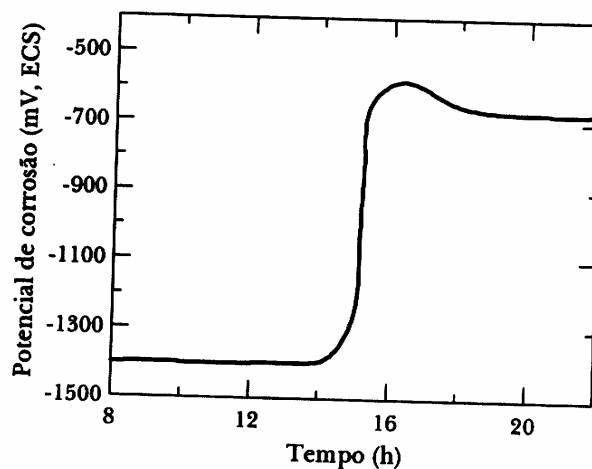


Figura 5: Variação do potencial de corrosão do zinco, em função do tempo, em solução saturada de hidróxido de cálcio. [8]

Nos casos em que o metal não sofre corrosão, o potencial medido pela técnica é o próprio potencial de equilíbrio do metal.[8]

### 2.2.2 Polarização

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse prático e teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do de corrosão é preciso utilizar fontes externas de potencial, como um potenciostato. Através deste é possível impor ao eletrodo o potencial desejado em relação ao eletrodo de referência, em meios com condutividade moderada a alta, e medir a corrente de polarização, além de registrá-la em função do potencial. Obtêm-se, assim, as curvas de polarização experimentais. A curva de polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.[8][2][9]

O método de polarização consiste em partir de um potencial inicial ( $E_i$ ), variar o potencial do eletrodo com velocidade de varredura ( $v$ ) constante até um potencial final ( $E_f$ ) e então retornar, à mesma velocidade, ao valor inicial, sendo também conhecido como voltametria cíclica. Na prática, utilizam-se velocidades de varredura que variam desde 10 mV/s até 1 kV/s, sendo mais comum trabalhar entre 20 e 200 mV/s.[4][8]

O formato típico do voltamograma cíclico teórico ( $i$  versus  $\Delta E$ ) está representado na Figura 6. O pico de corrente catódico pode ser associado à corrente resultante da redução da espécie O para a espécie R, enquanto que o pico da varredura reversa refere-se à oxidação do R. Segundo Nicholson e Shain[4], os seguintes critérios de diagnóstico podem ser aplicados para caracterizar um processo reversível:

- $E_{pico,a} - E_{pico,c} = 0,059 \text{ V}$ .
- $i_{pico,a}/i_{pico,c} = 1$ .
- $E_{pico,a}$ ,  $E_{pico,c}$  independem da velocidade de varredura.
- $E_{pico,a}$ ,  $E_{pico,c}$  independem da concentração inicial do agente redutor (O).

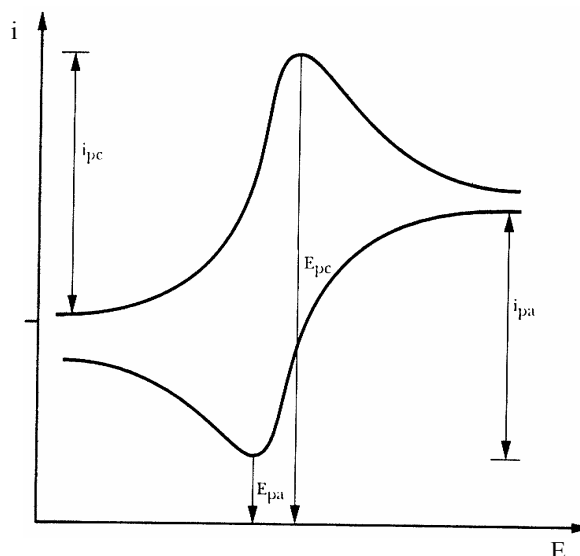


Figura 6: Voltamograma cíclico, conforme previsto através da teoria de Nicholson e Shain. Parâmetros típicos:  $E_{pico,c}$  = potencial de pico catódico;  $E_{pico,a}$  = potencial de pico anódico;  $i_{pico,c}$  = corrente de pico catódico;  $i_{pico,a}$  = corrente de pico anódico. Conversão: catódico positivo.[4]

A polarização anódica, combinada com varreduras de potenciais mais positivos para mais negativos, é utilizada para estudar a passividade dos metais e ligas em termos de potencial de passivação primário ( $E_{pp}$ ), densidade de corrente crítica ( $i_{crit}$ ) para passivação, potencial de pitting ( $E_{pit}$ ) e potencial de proteção ( $E_{prot}$ )[9]. A passivação, a qual corresponde a um aumento na polarização anódica devido ao quase recobrimento das áreas anódicas pelo filme de óxido, leva à diminuição da corrente de corrosão para valores extremamente pequenos.[2]

As curvas de polarização catódicas fornecem a inclinação de Tafel catódica ( $\beta_c$ ), a densidade de corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ) e a densidade de corrente de difusão limite ( $i_{lim}$ ) para o processo de redução catódica[9].

A redução catódica inicia-se por um processo ativacional, onde a sua velocidade ainda não atingiu as condições de corrente limite da redução de um determinado elemento e termina sob um controle por transporte de massa, quando a corrente necessária para o deslocamento de 100 mV ( $I_p$ ), apresenta valores próximo da corrente limite. Portanto o sobrepotencial envolvido na reação catódica pode ser representado pela soma do sobrepotencial ativacional ( $\eta_a$ ) e do sobrepotencial da transferência de massa ( $\eta_m$ ).

Quando a cinética da reação catódica está sob controle por transferência de massa, isto é, a velocidade da reação catódica já atingiu as condições de corrente limite da redução

do oxigênio, a corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) pode ser determinada. Neste caso é necessário a prévia determinação da corrente limite ( $I_{\text{lim}}$ ).

Para a determinação da corrente de proteção,  $I_p$ , é necessário fazer as considerações a seguir:

- A  $I_p$  é dada pela diferença entre as reações anódicas e catódicas.
- Como a corrente limite é praticamente constante e similar a corrente de corrosão, a relação entre a  $I_p$  e o deslocamento de potenciais ( $\eta_a$ ) é definido pela reação anódica. Para a determinação da  $I_{\text{lim}}$  deve-se assumir um valor para a inclinação de Tafel da reação anódica ( $\beta_a$ ). No caso do ferro, seu valor é igual a 40mV/dec.
- A densidade de corrente de troca da reação anódica é muito menor que a densidade de corrente de corrosão (aproximadamente  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) e a contribuição da cinética sob controle ativacional, na reação anódica durante a polarização catódica, tem uma contribuição bastante acentuada (o deslocamento de 100 mV é facilmente obtido com pequena  $I_p$ ).
- De posse da  $I_{\text{lim}}$ , determina-se o  $\eta_m$  e o sobrepotencial da reação catódica sob controle ativacional  $\eta_a$  que é obtido pela diferença dos 100 mV de decaimento com o  $\eta_m$ .

Portanto, utilizando como variáveis a velocidade de varredura e os potenciais iniciais e finais, é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção e determinar se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se correspondem a um processo reversível ou irreversível.[4]

### 2.2.3 Curvas de Tafel

Para um sistema genérico de corrosão, cuja curva de polarização experimental é semelhante à da Figura 6, a representação num gráfico de  $E$  versus  $\log|i|$  das curvas de polarização das reações anódica e catódica leva à curva exemplificada pela Figura 7.



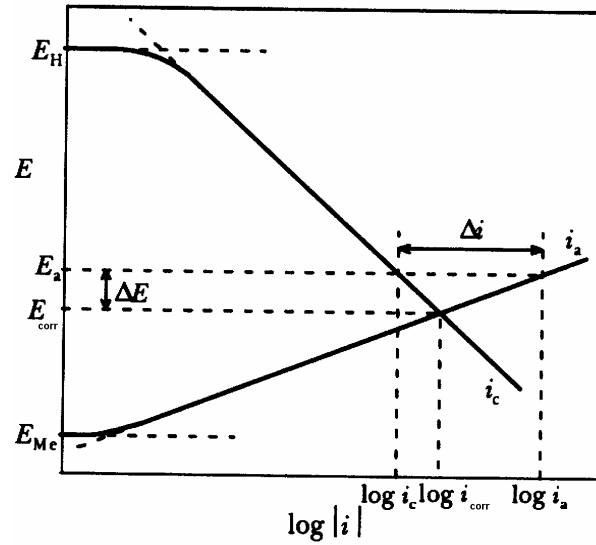


Figura 7: Ilustração esquemática da corrosão de um metal (Me) cujas reações são controladas pela polarização de ativação na região de Tafel.  $E_{\text{corr}}$  = potencial de corrosão;  $i_{\text{corr}}$  = densidade de corrente de corrosão;  $E_{\text{Me}}$  = potencial de equilíbrio do eletrodo  $\text{Me}/\text{Me}^{z+}$ ;  $E_{\text{H}}$  = potencial de equilíbrio do eletrodo  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . [8]

Assim, podem ser medidos experimentalmente o valor do potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e, para um dado valor  $E$  diferente de  $E_{\text{corr}}$ , o valor da corrente ( $\Delta i$ ), que é a diferença entre a densidade de corrente anódica  $i_a$  e a densidade de corrente catódica  $i_c$  (conforme Equação 7): [8]

Equação 7 
$$\Delta i = i_a - |i_c|$$

Sendo “ $i_a$ ” a densidade de corrente anódica, em  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , e “ $i_c$ ” a densidade de corrente catódica, também em  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Se  $\beta_a$  e  $\beta_c$  forem as inclinações de Tafel das retas de polarização das reações anódica e catódica, respectivamente, e se  $\Delta E = E' - E_{\text{corr}}$ , tem-se: [8]

Equação 8

$$(a) \quad \Delta E = \beta_a \log \frac{i_a}{i_{\text{corr}}}$$

$$(b) \quad \Delta E = -\beta_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{|i_c|} = \beta_c \log \frac{|i_c|}{i_{\text{corr}}}$$

Isolando  $i_a$  e  $|i_c|$  e substituindo na Equação 7, tem-se a equação de Wagner-Traud: [8]

Equação 9

$$\Delta i = i_{corr} \left[ \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_a}\right) - \exp\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_c}\right) \right]$$

Esta equação é válida somente quando as porções que definem  $E_{corr}$  e  $i_{corr}$  no diagrama E versus  $\log|i|$  são retas. Assim, ela não se aplica aos casos em que  $E_{corr}$  fica muito próximo de um dos potenciais de equilíbrio  $E_{Me}$  ou  $E_H$ , em geral a menos de 30 mV desses potenciais, pois, neste intervalo, a equação de Tafel não é válida. O conhecimento de  $\beta_a$  e  $\beta_c$  permite que a equação de Wagner-Traud seja utilizada na determinação da taxa de corrosão  $i_{corr}$  a partir de um par de valores  $\Delta E$  e  $\Delta i$  ou, com maior precisão, por regressão linear entre  $\Delta i$  e  $[\exp(2,303\Delta E/\beta_a) - \exp(2,303\Delta E/\beta_c)]$ , a partir de um conjunto de valores  $\Delta E$  e  $\Delta i$ . [8]

A equação de Wagner-Traud duas exponenciais cujas variações de valor com  $\Delta E$  ocorrem em sentidos opostos. Assim, para valores de  $|\Delta E| \geq 30$  mV, uma das exponenciais se torna desprezível com relação à outra, resultando em: [8]

Equação 10

$$\begin{aligned} (a) \quad \Delta E_a &= \beta_a \log \frac{i_a}{i_{corr}} \\ (b) \quad \Delta E_b &= \beta_c \log \frac{|i_c|}{i_{corr}} \end{aligned}$$

A forma de Tafel pode ser satisfatória sempre que a reação oposta contribui com menos de 1% da corrente em estudo e conseqüentemente o sobrepotencial deve ser maior que 118 mV. Nestas condições é perfeitamente possível a obtenção das constantes de Tafel e é sempre preferível garantir pelo menos uma década de linearidade para o trecho eleito na obtenção da reta.

A representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de E versus  $\log|i|$  conduz ao gráfico da Figura 8. Verifica-se que neste gráfico a extrapolação das retas de Tafel para o potencial de corrosão  $E_{corr}$  determina o valor da taxa de corrosão  $i_{corr}$ . Esta é a base do método de extrapolação da reta de Tafel. Uma das vantagens deste método é que, além da taxa de corrosão, ele permite determinar, a partir das retas de Tafel, os parâmetros  $\beta_a$  e  $\beta_c$ . Assim, se a inclinação da reta anódica for  $\theta$  e da catódica  $\gamma$ , então  $\beta_a = \text{tg } \theta$  e  $\beta_c = \text{tg } \gamma$ . [8][9]

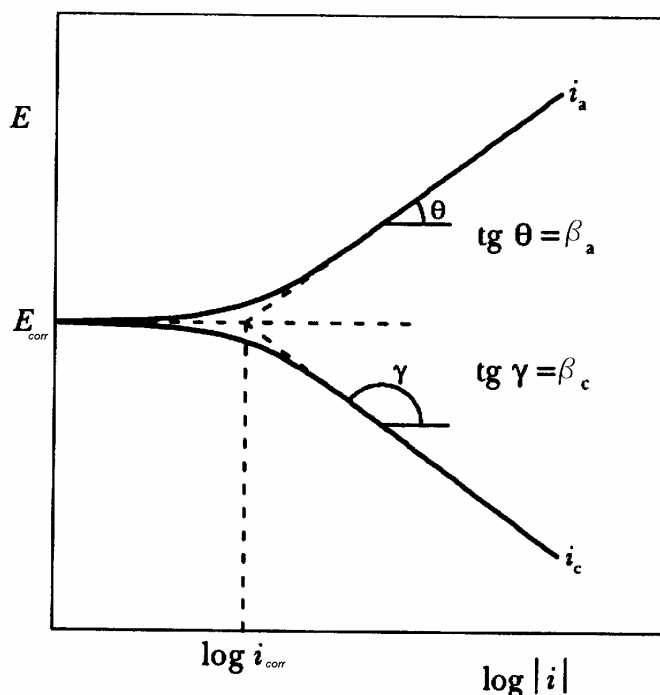


Figura 8: Representação da equação de Wagner-Traud num gráfico de  $E$  versus  $\log|i|$ . [8]

Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de  $\Delta E$  e  $\Delta i$ , quando plotado num gráfico de  $E$  versus  $\log|i|$ , determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre. Ele tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão de ferro comercialmente puro em diferentes meios ácidos. Contudo, o seu emprego para medir a taxa de corrosão de aço-carbono, que apresentam nesses meios uma taxa de corrosão maior, tem sido limitado, pois não se consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização, segundo Wolyne[8].

A ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída a: adsorção específica, polarização por concentração e queda ôhmica. Quando ocorre uma das duas primeiras causas, pouco pode ser feito para viabilizar o emprego do método. Se a causa, no entanto, for a queda ôhmica, o problema pode ser contornado através de técnicas experimentais existentes para a compensação dessa queda ou, então, através de procedimento de cálculo utilizando as técnicas de regressão linear. [8]

Vale ressaltar que os valores de  $|\Delta E|$ , no método de extrapolação da reta de Tafel, chegam a ultrapassar 200 mV. [8]

Considerando um caso de investigação experimental feita a 25 °C, para recobrimento por hidrogênio adsorvido, nota-se que os coeficientes de Tafel resultam em 40 mV/década para grau de recobrimento pequeno, e 120 mV/década para elevado grau de recobrimento,

assumindo  $C_s = 1/2$ . Assim, se para um determinado estudo experimental, um ou outro valor for encontrado, tal fato poderá servir de diagnóstico para uma proposição mecanística e cinética para a reação. Entretanto, o valor correto do coeficiente de Tafel é uma condição necessária, porém não suficiente para diagnosticar um mecanismo ou uma situação cinética. Poderão existir uma ou várias outras possibilidades que levam ao mesmo valor do coeficiente angular.[4]

Tendo em vista a dificuldade de se determinar com exatidão o valor das inclinações de Tafel, Lacerda *et al.*[10][11] desenvolveram um programa matemático de simulação, baseado em algoritmos genéticos. Este programa tem como objetivo o ajuste da curva de polarização, conforme esquema demonstrado na Figura 9, de acordo com as curvas de redução e de oxidação dos elementos separadamente.

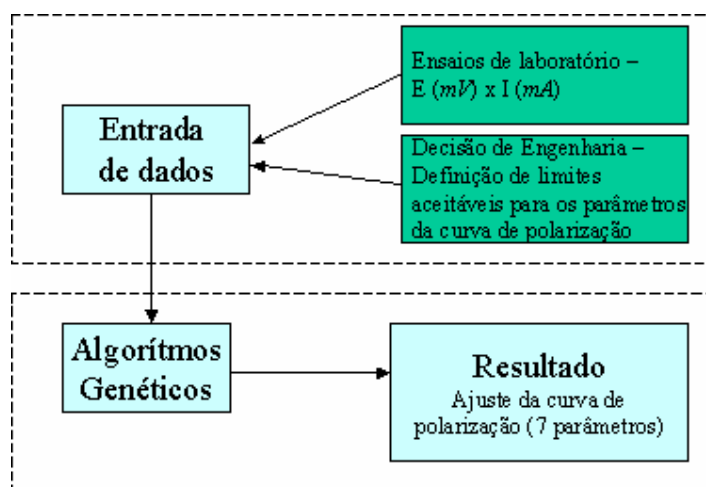


Figura 9: Simulação matemática através de algoritmos genéticos.

Os parâmetros eletroquímicos podem, então, ser obtidos através do programa, que se baseia na Equação 11[10][11]:

$$\text{Equação 11} \quad I = I_c^{H_2} + I_{lim}^{O_2} + I_A^{O_2} + I_{lim}^{CO_2} + I_A^{CO_2} - I_a$$

Nesta análise deve-se considerar a reação de redução do oxigênio. Um trabalho que objetivou a determinação do comportamento da reação de hidrogênio em um sistema de cobre/ácido sulfúrico 0,4M, em condições desoxigenadas, verificou-se a existência da reação de redução do oxigênio, mesmo quando a quantidade de oxigênio dissolvido é muito pequena

(traços ou 0,2 ppm). Naquele experimento foi verificado que a inclinação tipo Tafel para a região de controle ativacional era de 150 mV/década e a corrente limite era de 4  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

#### 2.2.4 Resistência à Polarização Linear

Stern e Geary[8] determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão, derivando a Equação 9 em relação a  $\Delta E$ , no potencial de corrosão:

Equação 12

$$(a) \quad i_{corr} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)} \frac{1}{R_p}$$

$$(b) \quad R_p = \left( \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0}$$

Esta equação é conhecida como equação de Stern-Geary e  $R_p$  é designado como resistência de polarização.  $R_p$  é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E versus i.[8]

A Equação 12 pode ser escrita de uma forma simplificada:[8][12]

Equação 13

$$(a) \quad i_{corr} = \frac{B}{R_p}$$

$$(b) \quad B = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2,303(\beta_a + |\beta_c|)}$$

Onde: “ $i_{corr}$ ” é a densidade de corrente de corrosão, em  $\text{A}/\text{cm}^2$ , “ $\beta_a$ ” é a inclinação anódica de Tafel e “ $\beta_c$ ” é a inclinação catódica de Tafel, ambas em V/década, e “ $R_p$ ” é a resistência à polarização, em  $\text{ohm}/\text{cm}^2$ .

A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão. Neste método requer-se o conhecimento prévio dos declives de Tafel ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ) e, para o cálculo da taxa de corrosão,  $i_{corr}$ , é necessário o valor de  $R_p$ . [8]

A taxa de corrosão (TC) em mm/ano pode ser determinada a partir da Equação 14, onde Eq é o equivalente eletroquímico da espécie corroída, em gramas, e  $\rho$  é a densidade do material corroído, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ . [12]

Equação 14

$$TC = 3,27 * 10^{-3} \frac{i_{corr} Eq}{\rho}$$

Sendo: “TC” a taxa de corrosão em mm/ano, “ $i_{\text{corr}}$ ” a densidade de corrente de corrosão, em  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , “Eq” o equivalente eletroquímico, em g, e “ $\rho$ ” a densidade do metal, em  $\text{g}/\text{cm}^3$ .

A grande vantagem deste método com relação à extrapolação da reta de Tafel é a de que não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de  $|\Delta E|$  de até 50 mV, ou mesmo menores, são suficiente. Dessa forma, o sistema ensaiado sofre menor perturbação, visto que as correntes envolvidas são bem menores e os problemas de queda ôhmica são menos acentuados.[8]

O conhecimento das constantes  $\beta_a$  e  $\beta_c$  para a determinação exata da taxa de corrosão pelo método da polarização linear é essencial. Porém, na maioria dos casos, essas constantes não são conhecidas e este fato constitui uma das limitações do método. Tem sido sugerido que, sem o conhecimento das constantes de Tafel, o método pode ser usado para estimar a taxa de corrosão dentro de uma faixa de precisão. A faixa de valores de  $\beta$  é limitada, variando, em geral, entre 0,03 e 0,18 V. Na realidade, valores de 0,03 V são raros como também os valores de 0,18 V. É possível afirmar que, para a maioria das reações, os valores de  $\beta$  ficam entre 0,06 e 0,12 V. Assim, os valores extremos de B para  $\beta_a = |\beta_c| = 0,06$  e  $\beta_a = |\beta_c| = 0,12$  seriam 0,013 e 0,026, respectivamente. Se for assumido para B o valor médio desses valores, isto é, 0,0195, então o erro cometido no cálculo da taxa de corrosão seria no máximo 35 %.[8]

Essas considerações foram feitas para sistemas controlados por polarização por ativação. Porém, muitos sistemas são controlados pela corrente de difusão catódica limite e, neste caso,  $|\beta_c|$  tende para infinito. Assim, num sistema em que  $|\beta_c|$  é infinito e  $\beta_a$  varia entre 0,06 e 0,12 V, os valores extremos de B são 0,026 e 0,052. Tomando para B o valor médio desses valores (0,039), o erro cometido será também de no máximo 35 %.[8]

#### 2.2.5 Técnicas utilizadas para monitoramento da corrosão induzida por $\text{CO}_2$

Das técnicas existentes, as mais utilizadas para controle da corrosão por  $\text{CO}_2$  são: cupons de perda de massa, análise de ferro nas correntes de fluido, polarização linear (RPL), sondas de resistência eletroquímica (RE) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).[20]

A técnica mais tradicional para monitoramento da corrosão é a perda de massa pela exposição de cupons do mesmo material da instalação que se deseja avaliar e nas mesmas condições de trabalho. O tempo de exposição dos cupons pode variar de dias a meses, ou até mesmo anos, inviabilizando esta técnica para monitoramento instantâneo da corrosão.[20]

Outro método, relativamente simples e rápido, é a análise de ferro nas correntes de fluido. Infelizmente, esta técnica é insensível à localização dos problemas de corrosão, fornecendo a taxa de corrosão global do sistema. A concentração de ferro antes do sistema em estudo deve ser considerada para que a taxa de corrosão não seja superestimada. Os produtos de corrosão por  $\text{CO}_2$  podem ficar aderidos à superfície metálica e a contagem de ferro dissolvido pode não refletir a extensão real dos problemas de corrosão. Independente disto, este método tem sido usado amplamente para o monitoramento da corrosão, onde a concentração de ferro é medida diariamente (ou com maior frequência).[20]

As medidas das taxas instantâneas de corrosão são normalmente obtidas através de medidas eletroquímicas como RPL, RE e EIS. As sondas são inseridas nas regiões de fluxo e os equipamentos podem ser acoplados a sistemas automáticos, permitindo monitoramento contínuo da corrosão. Alguns problemas podem existir no uso RPL e RE, caso a solução tenha baixa condutividade e/ou a sonda fique recoberta com óleo/hidrocarbonetos. Conseqüentemente, as sondas são instaladas cuidadosamente nas linhas de forma a garantir que fiquem imersas em água, fornecendo leituras confiáveis. Por esta razão, estão normalmente localizadas em linhas de *bypass*, fora do fluxo principal, onde é mais fácil deixá-las nesta condição.[20]

As desvantagens das técnicas eletroquímicas citadas acima podem ser superadas com o uso de uma técnica baseada na medida de correntes harmônicas. A principal vantagem da análise harmônica (AH) é que a medida da taxa de corrosão não emprega os valores das inclinações de Tafel, e as medidas podem ser obtidas em tempos menores aos dos métodos convencionais (RPL, RE, EIS).[20]

O estudo da corrosão por  $\text{CO}_2$  também pode ser realizado por voltametria para avaliação da região anódica. Às vezes é possível observar dois picos de passivação, ou duas densidades de correntes máximas. Após o primeiro pico, o ferro se encontra no estado pré-passivado. Este comportamento tem sido atribuído a dois mecanismos de dissolução, o primeiro na região de baixo potencial, com inclinação de Tafel de 0,03 V/década, e a segunda em potenciais mais elevados, com inclinação de Tafel igual a 0,12 V/década. Este primeiro pico diminui com o aumento do pH e dificilmente é encontrado para  $\text{pH} > 6,5$ . Este raciocínio leva a conclusão de que os eletrodos praticamente nunca estão no seu estado totalmente ativos, mas em estado pré-passivo, com espécies absorvidas na sua superfície. Ainda para análises de voltametria, a concentração de  $\text{NaHCO}_3$ , a agitação e a rugosidade da superfície aumentam a densidade de corrente anódica.[25]

Videm[26] relatou que através de voltametria cíclica é possível identificar o mecanismo de dissolução anódica do ferro, sendo ativo para valores de pH baixos e pré-passivo para pH neutro a básico.

### 2.3 Eletrodos Rotatórios

Os eletrodos rotatórios são sistemas úteis de simulação de condições de fluxo para medidas eletroquímicas em ambientes controlados. Diversos trabalhos têm estudado as distribuições de corrente e potencial, assim como as condições para transporte de massa, em distintas situações.[14]

Desde 1905 os eletrodos rotatórios têm sido utilizados para o controle quantitativo da convecção em soluções. A teoria hidrodinâmica para este controle foi desenvolvida por Levich[15], porém é limitada ao eletrodo de disco rotatório (EDR), o qual atualmente permanece como a melhor geometria aplicada. Diversos estudos têm explorado um número de outras geometrias (Figura 10), como eletrodo cilíndrico rotatório (ECR), eletrodo cônico rotatório (ECnR), eletrodo hemisférico rotatório (EHR), mas somente o ECR tem sido aceito e amplamente utilizado[15], embora atualmente já estejam sendo estudados o ECR e o EHR[14]. Os EDR, ECnR e EHR são caracterizados por reproduzirem fluxo predominantemente laminar, enquanto o ECR caracteriza-se pelo fluxo turbulento.[15]

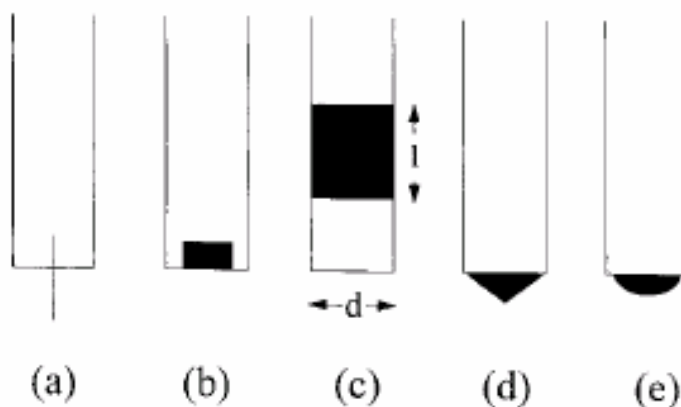


Figura 10: Eletrodos rotatórios, de laboratório, mais comuns: (a) eletrodo de arame rotatório, (b) eletrodo de disco rotatório, (c) eletrodo de cilindro rotatório, (d) eletrodo cônico rotatório e (e) eletrodo hemisférico rotatório.[15]

O EDR tem sido popular para estudos de reações moderadamente rápidas, uma vez que seu fluxo hidrodinâmico é bem definido, as variações de concentrações podem ser



calculadas e a superfície está uniformemente acessível no ponto de vista da difusão e convecção. Porém, a distribuição da corrente primária não é uniforme e este problema se torna mais sério para as reações mais rápidas, densidades de corrente e discos maiores.[16]

Outras variantes têm sido estudadas, como o eletrodo de disco anelar rotatório e as superposições de fluxos externos, como o impingimento, uma vez que as correlações de transferência de massa estejam estabelecidas.[15]

### 2.3.1 Eletrodo Cilíndrico Rotatório

O eletrodo cilíndrico rotatório é uma das ferramentas aplicadas com sucesso para o estudo das cinéticas do eletrodo, da transferência de massa iônica e de taxas de corrosão. Os aparatos usados para o EDR podem ser facilmente adaptados para o ECR. Usualmente, são utilizados para medidas um cilindro interno de 1 a 3 cm de diâmetro. A escolha do ECR ao invés do EDR deve ser feita quando se deseja estudar fluxo turbulento. Com uma configuração adequada, pode-se obter uma distribuição de corrente uniforme.[14]

Os sistemas convencionais de ECR são projetados de forma que o eletrodo gire e crie um fluxo turbulento no fluido. Quando o eletrodo é rotacionado vagarosamente, mantém-se um fluxo laminar, onde o fluido se move em círculos ao redor do eixo do eletrodo, sem componente radial. Assim, não há convecção na direção radial, nem um aumento do transporte de massa devido ao fluxo. Conseqüentemente, raramente o ECR é utilizado em regime de fluxo laminar para estudos eletroquímicos.[14]

Crítérios diferentes têm sido propostos para caracterização do regime de fluxo. Entre eles estão incluídos os números de Reynolds com dimensões diferentes de comprimentos (diâmetro do eletrodo interno e espaço inter-eletrodos) e de Taylor. O número de Reynolds, usando o diâmetro do eletrodo como parâmetro de comprimento, fornece uma medida efetiva das características do fluido em muitos sistemas.[14]

Equação 15

$$Re = \frac{dU}{\nu}$$

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “U” é a velocidade superficial, em m/s, e “ν” é a viscosidade cinemática, em m<sup>2</sup>/s. Se a taxa de rotação é expressa em rpm, então a velocidade superficial é[14][15]:

Equação 16

$$U = \frac{\pi d}{60} rpm = \omega \pi d$$

Onde: “ $\pi$ ” é uma constante igual a aproximadamente 3,14, “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “rpm” é a velocidade de rotação do eletrodo, em rpm, e “ $\omega$ ” é a velocidade angular de rotação do eletrodo, em rad/s.

Considerando o número de Reynolds obtido pela Equação 15, o fluxo laminar prevalece em cilindros lisos para  $Re < 200$ [14]. Se o fluxo ao redor do eletrodo é tangencial e laminar, ocorrendo em círculos concêntricos ao redor do cilindro[6], ele não contribui para a taxa de transferência de massa desde que a sua velocidade seja perpendicular a fluxo de massa[16].

A região de transição ocorre para números de Reynolds entre 200 e 2000[14]. Neste regime ocorre a formação do vórtice de Taylor no espaço entre os eletrodos[6][15][14], uma vez que o fluxo não permanece tangencial[16]. Os movimentos radial e axial se superpõem ao movimento tangencial. A operação no regime de transição não é aconselhável para estudos eletroquímicos.

Para Reynolds maiores que 2000, o fluxo totalmente turbulento é mantido e o transporte de massa é substancialmente aumentado com o aumento da taxa de rotação[14][15][16]. Este critério é aplicável para cilindros lisos. No caso de cilindros rugosos, normalmente obtidos por deposição ou dissolução, pode-se utilizar as correlações de fatores de fricção para se determinar o regime do fluxo.[14]

Embora existam diversos tipos de eletrodos rotatórios, o ECR fornece características experimentais únicas que não podem ser encontradas em outros sistemas, como[6][15]:

- Geração de convecção turbulenta para  $Re > 100$  (considerando superfície rugosa), simulando as condições deste tipo de convecção em taxas de rotação relativamente baixas.
- O potencial e a densidade de corrente são uniformes, o que leva a taxas de reação uniformes sobre a superfície do eletrodo.
- O transporte de massa é elevado e pode ser realçado com o uso de superfícies rugosas.
- As equações de transporte de massa estão bem estabelecidas.
- O fluxo axial superposto normalmente não altera o controle de transferência de massa.

No ECR, as distribuições das correntes primária e limitada pela transferência de massa são distribuídas uniformemente no eletrodo e tanto a queda de potencial ôhmico quanto a mudança de concentração podem ser calculadas, mesmo que o fluxo seja turbulento.[16]

Um número significativo de estudos tem sido realizado em relação à utilização do ECR para estudo de corrosão, os quais podem ser classificados em três categorias[15]:

- Uso do ECR para simulação do fluxo e agitação, incluindo superposição de uma segunda agitação (impingimento, por exemplo).
- Modelagem matemática e simulação/correlação quantitativa.
- Exploração da turbulência do ECR na erosão-corrosão.

Pela natureza do arranjo geométrico, a distribuição de corrente no ECR é uniforme. Os resultados têm sido correlacionados com a equação[16]:

Equação 17 
$$Nu = 0,0791(Re d)^{0,70} Sc^{0,356}$$

Onde “d” é o diâmetro do cilindro, em m, “Nu” é o número de Nusselt e “Re” é o número de Reynolds e “Sc” é o número de Schmidt.[16]

A densidade de corrente limite pode ser escrita como[14]:

Equação 18 
$$i_{lim} = 0,0791 n F c_{\infty} U^{0,7} d^{-0,3} \nu^{-0,344} D^{0,644}$$

Verifica-se que para o ECR  $i_{lim}$  aumenta com a potência de 0,7 da velocidade superficial[14]. Este fator também é observado na dependência do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) e da resistência à polarização ( $R_p$ ) em relação à taxa de rotação (rpm), conforme equações abaixo[9]:

Equação 19 
$$E_{corr} = a_1 + a_2 rpm^{0,7}$$

Equação 20 
$$\frac{1}{R_p} = b_1 + b_2 rpm^{0,7}$$

Onde, “a<sub>1</sub>” (mV) é o valor do  $E_{corr}$  para condição de estagnação (rotação = 0rpm); “b<sub>1</sub>”, o valor correspondente para  $1/R_p$  (em  $\Omega^{-1}cm^{-2}$ ); e “a<sub>2</sub>” e “b<sub>2</sub>” as inclinações que determinam a dependência de  $E_{corr}$  e  $1/R_p$  a taxa de rotação[9].

O sistema para teste com eletrodo cilíndrico rotatório (ECR) é compacto, relativamente barato e de fácil controle. Fornece fluxo turbulento estável e reprodutível e

requer volumes de fluido relativamente pequenos. Não pode ser usado para aplicações a altas temperatura e pressão e para sistemas gasosos ou com interface líquido/gás.[6]

## ***2.4 Efeitos de fluxo***

Uma descrição completa dos efeitos de fluxo na corrosão para um sistema requer uma definição acurada das características de transferência de calor (térmica), transferência de massa (química) e transferência de momento (física). A maioria dos efeitos destes fenômenos na corrosão não é independente. Mudanças na tensão de cisalhamento (quantidade de momento) afetam o coeficiente de difusão (transferência de massa), assim como modificam o gradiente térmico (transferência de calor). Estes efeitos de interação devem ser considerados quando é avaliada a corrosão acelerada por fluxo.[6]

A transferência de calor em tubos não afeta o processo corrosivo no mesmo grau que a transferência de momento e de massa. Momento é a força física na qual o fluido age através da turbulência na superfície do material sólido, ou seja, é a consequência da desaceleração do fluido nas superfícies metálicas, medido por  $\tau_w$ . A transferência de massa é a taxa na qual os reagentes químicos ou produtos de reação são transportados para/e da superfície metálica, medido por  $k$  para cada espécie química relevante ( $k_j$ )[6].

Quando um fluido se move sobre uma superfície sólida, o fluxo é caracterizado como laminar ou turbulento. Praticamente em todas as situações onde ocorre a corrosão acelerada por fluxo, o fluxo é turbulento. O fluxo turbulento totalmente desenvolvido consiste de um núcleo turbulento, onde a velocidade principal é essencialmente constante, e de uma camada limite laminar na interface sólido-fluido. A maioria das mudanças nas características de tensão do fluido, turbulência, transferência de massa e interação do fluido com a parede ocorre na camada limite. Isto implica que um método de teste para o cálculo de valores de parâmetros geometricamente independentes em relação à espécie analisada pode ser usado para investigar os efeitos de fluxo na corrosão em qualquer sistema que pode ser caracterizado hidrodinamicamente.[6]

A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Conseqüentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com o fluxo no seio do fluido e parâmetros do fluido desenvolvidos para definir propriedades de fluxo. A tensão de cisalhamento é um parâmetro hidrodinâmico fundamental, geometricamente independente, que pode ser calculado para muitas situações em campo[6].

### 2.4.1 Tensão de cisalhamento

A tensão de cisalhamento é a perda de pressão isotérmica no fluxo turbulento em uma extensão devido à fricção do fluido resultante do contato com a parede estacionária. A definição matemática para a tensão de cisalhamento de um fluido se movendo sobre uma parede fixa é expressa por[6]:

Equação 21

$$\tau_w = \mu \left( \frac{\partial U}{\partial y} \right)$$

Onde: “U” é a velocidade do fluido, em m/s, e “μ” é a viscosidade dinâmica do fluido, em kg/ms.

A tensão de cisalhamento e a transferência de massa para o fluxo turbulento estão intimamente ligados. Estas variáveis não podem ser separadas experimentalmente ou matematicamente para a avaliação da corrosão por fluxo acelerado. Assim, mudanças nos parâmetros de fluxo que afetam um resultado irão modificar também o outro. Este link não é totalmente independente da geometria e a relação entre os parâmetros pode diferir de uma geometria para outra[6].

- Tensão de cisalhamento para cilindro rotatório

No teste com cilindro rotatório, a amostra cilíndrica metálica é rotacionada com uma taxa controlada em um meio corrosivo em investigação. A transição do fluxo laminar ao turbulento ocorre em taxas de rotação muito baixas e as condições hidrodinâmicas matematicamente definidas são obtidas na superfície do eletrodo. A maioria dos trabalhos baseados em testes com cilindros rotatórios se concentram nos efeitos de transferência de massa.[6]

A equação para cálculo de  $\tau_w$  para um cilindro rotatório em fluxo turbulento foi desenvolvida por Silverman[6]:

Equação 22

$$\tau_w = 0,0791 \text{Re}^{-0,3} \rho r^2 \omega^2$$

Sendo: “ $\tau_w$ ” a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro, em N/m<sup>2</sup>, “Re” o número de Reynolds, “r” o raio do cilindro, em m, e “ $\omega$ ” a velocidade angular, em rad/s.

Esta equação foi baseada no trabalho de Theodorsen e Regier[6] que determinaram empiricamente os coeficientes de arraste em cilindros rotatórios em diversos gases e líquidos.

A Equação 22 também pode ser escrita como[17]:

$$\text{Equação 23} \quad \tau_w = 0,0791 \text{Re}^{-0,3} \rho U_{\text{rotação}}^2$$

Onde: “U” é a velocidade superficial em m/s.

Esta consideração é válida somente para superfícies lisas quando a taxa de corrosão é controlada puramente por transferência de massa.[17]

#### 2.4.2 Transporte de massa

- Transporte de massa para cilindro rotatório

O transporte de massa em um ECR sob fluxo turbulento pode ser descrito por correlações empíricas adimensionais como[15]:

$$\text{Equação 24} \quad Sh = K \text{Re}^a \text{Sc}^b$$

Onde, os números de Sherwood (Sh), Reynolds (Re) e Schmidt (Sc) descrevem o transporte de massa, fluxo do fluido e a propriedades de transporte do eletrólito. O valor mais aceito de “b” é 0,356. As constantes K e a dependem do tipo de rugosidade, do grau de rugosidade, da composição do eletrólito, sua temperatura e da morfologia do depósito metálico[15]. Segundo Eisenberg *et al.*[14][18][17], a correlação adimensional que pode ser utilizada para um ECR para o cálculo densidade de corrente limite, em regime turbulento ( $\text{Re} < 1000$ ), é:

$$\text{Equação 25} \quad Sh = 0,0791 \text{Re}^{0,7} \text{Sc}^{0,356}$$

A expansão dos números adimensionais da Equação 24 leva a:

$$\text{Equação 26} \quad \frac{kd}{c_\infty D} = K \frac{U d^a}{\nu} \frac{\nu^b}{D}$$

Onde o comprimento característico (d) especificado em Sh e Re é o diâmetro do ECR e a velocidade superficial é usada como velocidade característica em Re. Segundo Hara *et al.*[18], o efeito da temperatura no coeficiente de difusão (D) pode ser determinado pela equação de Stokes-Einstein, onde é utilizada como referência a difusão do íon  $H^+$ :

$$\begin{aligned} D &= D_{H^+} (T / T_{ref}) (\nu_{ref} / \nu) \\ D_{H^+} &= 9,31 * 10^{-9} (m^2 / s) \end{aligned}$$

Equação 27

A viscosidade cinética ( $\nu = \mu/\rho$ ) do fluido pode ser calculada para a água. A viscosidade da água, como função da temperatura, segue a equação:[18]

$$\begin{aligned} \nu &= \nu_{ref} * 10^{[1,3272(20-T) - 0,001053(T-20)^2 / (T+105)]} \\ \nu_{ref} &= 1,00 * 10^{-3} (m^2 / s) \end{aligned}$$

Equação 28

Uma vez que a área ativa do ECR é:

$$A = \pi dl$$

Equação 29

A Equação 26 pode ser reescrita como[15]:

$$kA = KI U^a d^{a(0,356-a)} D^{0,644}$$

Equação 30

A performance do ECR, conseqüentemente, depende do tamanho do eletrodo (comprimento e diâmetro), da velocidade periférica do ECR, a qual está relacionada com a velocidade de rotação e o diâmetro (Equação 16), da viscosidade cinemática e do coeficiente de difusão, os quais dependem da composição e da temperatura da solução, e das constantes K e a, além da natureza e extensão da rugosidade da superfície do ECR[15].

#### 2.4.3 Correlação entre fluxo linear e cilindro rotatório

A corrosão acelerada por fluxo deve ser expressa em termos de parâmetros de fluxo independentes de geometria, comuns a todos os sistemas hidrodinâmicos, de forma a permitir a aplicação dos dados dos testes em laboratórios às operações em campo. Estes parâmetros são calculados através de equações empíricas desenvolvidas para caracterizar o fluxo do

fluido. Os parâmetros mais utilizados são a tensão de cisalhamento ( $\tau_w$ ) e o coeficiente de transferência de massa ( $k$ )[6].

A metodologia básica que relaciona dados de laboratório de corrosão sob fluxo com aplicações em campo segue o seguinte raciocínio: nas condições de fluxo em laboratório é feita a medida da taxa de corrosão; calcula-se então a tensão de cisalhamento ou a transferência de massa para os testes em laboratório; através de equivalência hidrodinâmica, calcula-se a tensão de cisalhamento ou a transferência de massa para a aplicação em campo; faz-se então a predição da taxa de corrosão nas condições de fluxo em campo. Os testes de corrosão em laboratório são conduzidos de forma a permitir o cálculo hidrodinâmico de  $\tau_w$  e  $k$ . As taxas de corrosão são então utilizadas para as aplicações em campo, para valores idênticos destes parâmetros. A suposição fundamental é que o parâmetro calculado está relacionado com a taxa de corrosão e que este é válido para a corrosão acelerada por fluxo[6].

A corrosão é um fenômeno de superfície, ocorrendo na interface do fluido corrosivo e a superfície do material metálico. Conseqüentemente, a influência do fluxo no processo corrosivo é resultado de uma inter-relação complexa do momento hidrodinâmico perto da parede e da transferência de massa, não necessariamente relacionados com ao fluxo no seio do fluido e parâmetros do fluido desenvolvidos para definir propriedades de fluxo. A tensão de cisalhamento é um parâmetro hidrodinâmico fundamental, geometricamente independente, que pode ser calculado para muitas situações em campo[6].

De acordo com Denpo e Ogawa[17], as equações abaixo estabelecem a relação entre o coeficiente de transferência de massa e a tensão de cisalhamento, para fluxo linear em tubulação e em eletrodo de cilindro rotatório:

Equação 31

$$k_{linear} = 0,089 Sc^{-0,704} \sqrt{\tau_{wlinear} / \rho}$$

$$4 * 10^3 < Re_{linear} < 10^5$$

Equação 32

$$k_{rotatório} = \frac{\tau_{wrotatório}}{r U_{rotatório}} Sc^{-0,664}$$

$$2 * 10^2 < Re_{rotatório} < 10^5$$

Igualando os dois coeficientes de massa, obtém-se a relação entre as velocidades de fluxo linear e de rotação para o caso de taxas de corrosão iguais:[17]

Equação 33

$$U_{rotação} = 0,118 Sc^{-0,0857} d^{3/7} \phi^{-5/28} \mu_{cin}^{-1/4} U_{linear}^{5/4}$$



Assim, a velocidade de rotação é proporcional à potência de 1,25 em relação à velocidade linear em uma tubulação.

## CAPÍTULO 3

### - CORROSÃO POR CO<sub>2</sub> -

“Tudo o que um homem é capaz de imaginar  
outro é capaz de realizar”.

(Júlio Verne)

### 3. Corrosão por CO<sub>2</sub>

A corrosão por CO<sub>2</sub> é freqüentemente encontrada na indústria de petróleo e gás[19] e ocorre em todos os estágios de produção, desde a prospecção até as instalações de processamento[20][21]. A perda de produção e os custos de reparo ocasionados pela corrosão do aço carbono em contato com gases úmidos e linhas com múltiplas fases tornam indispensável a adoção de técnicas adequadas para monitoramento do processo corrosivo por CO<sub>2</sub> (por técnicas eletroquímicas adequadas)[20][22].

Os métodos de prevenção incluem a reposição das tubulações de aço carbono por ligas resistentes à corrosão e o uso de inibidores e revestimentos não metálicos.[23]

O CO<sub>2</sub> se dissolve na água formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o qual é agressivo ao aço carbono[19]. A corrosividade do ácido carbônico pode ser superior a qualquer outro ácido completamente dissociado em um mesmo pH[22]. A formação do produto de corrosão sobre a superfície sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros[19][21].

Sabe-se que a camada de produto de corrosão tem papel fundamental no mecanismo, na cinética e no tipo de corrosão por CO<sub>2</sub>. Quando existe uma camada protetora, a transferência de massa de e para a superfície metálica se torna o fator de controle da taxa de corrosão, antes da evolução catódica do hidrogênio[19].

A formação irregular da camada de corrosão e a sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO<sub>2</sub>. Camadas de corrosão protetoras são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial em até 3 vezes, levando a taxa nula de corrosão com o passar do tempo.[19]

A corrosão por CO<sub>2</sub> pode ser ocasionada tanto pelas condições do meio, quanto pelos aspectos metalúrgicos ou materiais.[23]

#### *3.1 Fatores ambientais que afetam a corrosão por CO<sub>2</sub>*

##### a) pH

O pH da solução influencia tanto as reações eletroquímicas que levam à dissolução do ferro quanto a precipitação das camadas protetoras que governam os fenômenos de transporte associados com estas reações. Sob certas condições, os constituintes da solução na fase

aquosa tamponam o pH, o que pode levar à precipitação da camada de corrosão e a uma possível diminuição nas taxas de corrosão.[1]

Como um exemplo, pelo incremento do pH de 4 para 5, a solubilidade do Fe<sup>2+</sup> é reduzida 5 vezes. Já para um acréscimo do pH de 5 para 6, a redução da solubilidade do Fe<sup>2+</sup> é de cerca de 100 vezes. Uma baixa solubilidade pode corresponder a uma maior supersaturação, a qual acelera o processo de precipitação do filme de FeCO<sub>3</sub>. [1] Além disso, valores elevados de pH resultam na diminuição da quantidade de íons H<sup>+</sup> disponíveis e da diminuição da taxa de reação de redução de H.<sup>[29]</sup>

Para corrosão uniforme, a taxa de corrosão aumenta com a adição de CO<sub>2</sub>, porque a solução tem seu pH reduzido. Este efeito é mais acentuado para valores menores que 3,8.[23]

Ogundele e White[21] determinaram que para o aço carbono, imerso em soluções aquosas com CO<sub>2</sub> na temperatura ambiente, as camadas de FeCO<sub>3</sub> se formam para pH > 4,95. de Moraes[24] também relatou que filmes protetores só são observados para valores de pH acima de 5. Al-Sayed[21] mostrou que o FeCO<sub>3</sub> é o principal produto formado na superfície metálica para soluções saturadas com CO<sub>2</sub>, com pH = 6,5 e temperatura ambiente. Para pequenos períodos de imersão, o filme na superfície não se encontra uniforme e apresenta falhas na compactação. Porém, com o tempo, a compactação é melhorada e após 8 dias são formados cubos cristalinos de FeCO<sub>3</sub>.

Videm e Dugstad[1] reportaram que uma boa proteção pode ser obtida em pH = 6,0 pelos filmes de FeCO<sub>3</sub>, mesmo em temperatura ambiente. Eles demonstraram que um aumento no pH também resulta na formação de um filme como consequência da redução da solubilidade do Fe<sup>2+</sup>. Da mesma forma, de Moraes[1] afirmou que as camadas protetoras podem ser observadas somente em pH > 5,0 – camadas muito protetoras estão presentes somente em altas temperaturas (93 °C) e altos valores de pH (> 5,5).

Na ausência de agentes complexantes (como o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> é pequena para pH ≥ 8.[25]

Mishra *et al.*[23] construíram um Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a 51 °C, onde se verifica que a formação do carbonato de ferro é possível para pH > 6.

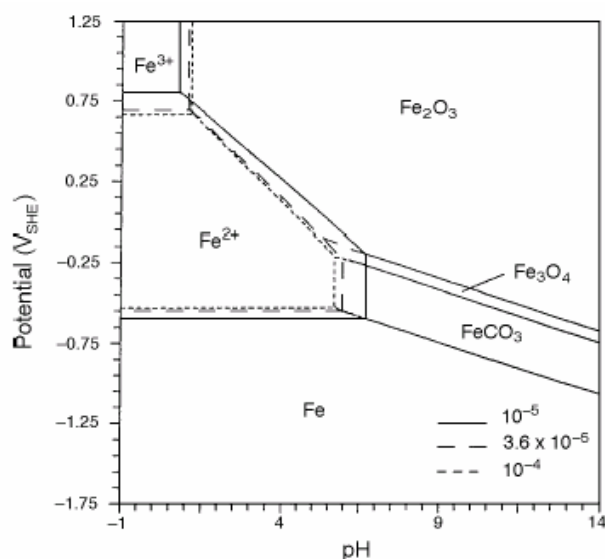


Figura 11: Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> a 51 °C, com valores diferentes de atividade iônica, mostrando a região do FeCO<sub>3</sub>. [23]

Além de afetar a solubilidade do produto de corrosão, o pH também induz a mudança do componente despolarizante predominante na reação catódica de corrosão. A correlação mais provável é: [27]

Agente despolarizante predominante	
pH < 5	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> e H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
5 ≤ pH < 6,8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
pH ≥ 6,8	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
pH > 7	H <sub>2</sub> O e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>

#### b) Pressão parcial do CO<sub>2</sub>

A pressão parcial de CO<sub>2</sub> tem sido usada nos cálculos de pH e nas medidas das taxas de corrosão [1], uma vez que influi na quantidade de CO<sub>2</sub> dissolvido [23].

Maiores pressões parciais de CO<sub>2</sub> aumentam a taxa de corrosão, pois causam redução no pH e aumentam a taxa de reação de redução do ácido carbônico. [29]

A inserção de CO<sub>2</sub> no sistema acelera a reação catódica, pela ação do H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> não dissociado. Em uma dada pressão parcial de CO<sub>2</sub>, a concentração de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> não é afetada pela variação da concentração do íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. [25]

c) Contaminação com O<sub>2</sub>

A contaminação por O<sub>2</sub> é uma das maiores dificuldades no estudo da corrosão por CO<sub>2</sub> em laboratório. Na prática, traços de O<sub>2</sub> podem entrar no sistema na injeção de inibidores ou em outras operações. Adição súbita de O<sub>2</sub> (10 ppb a 1500 ppb) resultam em um acréscimo moderado da taxa de corrosão devido a uma reação catódica alternativa. A presença de O<sub>2</sub> pode promover também a formação de filmes protetores que retardam o ataque corrosivo.[23]

## d) Temperatura

A temperatura de operação afeta fortemente a natureza, as características e a morfologia do filme, o qual tem influência no processo de corrosão por CO<sub>2</sub>. Em temperaturas acima de 80 °C, a solubilidade do FeCO<sub>3</sub> na solução é diminuída e a alta supersaturação leva a precipitação deste composto[1], formando um filme aderente e compacto[23]. Em baixas temperaturas (<70 °C), a taxa de corrosão aumenta progressivamente até temperaturas intermediárias, entre 70 e 90 °C. Porém, nos lugares onde ocorre a quebra na formação de FeCO<sub>3</sub>, o processo corrosivo acontece de forma incontrolável, o que pode acarretar severo ataque localizado. O aumento na taxa de corrosão em baixas temperaturas é devido a um aumento na taxa de transferência de massa como um resultado do efeito de fluxo e da baixa taxa de formação de FeCO<sub>3</sub>. Conseqüentemente, depois da formação de uma camada protetora, o processo de difusão se torna o processo limitante na corrosão.[1]

Para temperaturas acima de 100 °C, a fração de carbonato de ferro no filme de corrosão é reduzida, enquanto que há o aumento do crescimento da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Acima de 150 °C, a siderita se decompõe e com a hidrólise na superfície forma Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diminuindo a taxa de corrosão em aproximadamente 1 mm/ano.[27] Em altíssimas temperaturas (> 250 °C), a magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é o filme mais estável[23].

A supersaturação do Fe<sup>2+</sup> pode ser 5 a 10 vezes maior do que os valores termodinâmicos calculados para a solubilidade[21].

O efeito da temperatura também é verificado nos produtos de corrosão[23]. Dugstad[21] demonstrou que a morfologia dos filmes é função da temperatura. Abaixo de 40 °C, os filmes apresentam estrutura com poros abertos e são formados principalmente de carbeto de ferro, Fe<sub>3</sub>C, com pouco FeCO<sub>3</sub> e elementos de liga contidos no aço. O carbeto de ferro é a primeira parte do aço original, no estado não oxidado, que se acumula na superfície como produto de corrosão do ferro. A taxa de corrosão tende a diminuir nos primeiros dias de

exposição, porém aumenta novamente para tempos mais prolongados, devido ao aumento da reação catódica induzido pela presença de carbeto de ferro.

A 49°C, os filmes de corrosão formados não são efetivos na redução da taxa de corrosão, mesmo em valores de pH acima de 6,0.[24] Em 60 °C, o filme apresenta poros contendo principalmente Fe<sub>3</sub>C na parte interna e mais FeCO<sub>3</sub> acumulado na parte externa. Entretanto, a formação de FeCO<sub>3</sub> não reduz a taxa de corrosão significativamente. A 80 °C, um filme de FeCO<sub>3</sub> denso e protetor é formado próximo à superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão rapidamente.[21]

#### e) Composição química da solução e supersaturação

Em solução de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> livre de O<sub>2</sub>, o cloreto pode levar à redução da corrosão uniforme pela reação com o CO<sub>2</sub> ou pela inibição na superfície. O aumento da concentração de cloretos ou outros sais diminuem a solubilidade do CO<sub>2</sub> em uma constante pressão parcial deste gás, diminuindo a taxa inicial de corrosão. Não é possível observar o efeito a baixas concentrações de cloretos (< 1000 ppm), entretanto, os testes de laboratório têm resultado em taxas maiores do que as reais, uma vez que utilizam soluções de sais puros, como o NaCl, sem alguns componentes encontrados em campo, como Ca<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etc. A taxa de corrosão diminui quando os íons Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> são adicionados nas mesmas concentrações encontradas nas situações reais. Este comportamento ocorre pela construção de filmes protetores, principalmente de FeCO<sub>3</sub> enriquecidos com cálcio.[23]

A adição de petróleo e derivados pode ter efeitos significativos na corrosão do aço. O petróleo não é corrosivo, promovendo uma barreira entre a superfície metálica e a água e protegendo o metal enquanto estiver na sua superfície. O primeiro efeito do petróleo na corrosão do aço, em meio com óleo e água salina, é aparentemente de proteção.[23]

Porém, tem sido determinado que os óleos crus modificam a morfologia, a composição e a compactação dos produtos de corrosão para diferentes razões óleo/água. O hidrocarboneto desestabiliza a formação do filme de FeCO<sub>3</sub> passivo, acelerando a corrosão localizada.[1]

Partículas sólidas, como areia, levam à corrosão do aço através de dois mecanismos: erosão dos filmes de corrosão protetores, e despolarização do processo de corrosão controlado anodicamente e/ou catodicamente pela danificação da superfície metálica.[23]

A supersaturação é essencial na formação e na estabilidade da camada de corrosão protetora. Em meio sem enxofre, um sal insolúvel pode ser importante na redução da taxa de corrosão. A alta supersaturação dos íons leva à precipitação de uma camada/filme de corrosão que reduz a taxa de corrosão através de alguns efeitos:[1]

- Provisão de uma barreira de difusão (comprimento de difusão estendido entre o substrato metálico e o meio corrosivo).
- Formação de uma camada protetora de baixa porosidade (diminuindo as superfícies expostas comparadas com a superfície do aço e, portanto, menos áreas para serem corroídas).
- Criação de gradientes de concentração das principais espécies químicas (Fe<sup>2+</sup>; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>).

A taxa de precipitação e as características protetoras da camada dependem fortemente da supersaturação no seio da solução. Assim, variações no nível de supersaturação podem afetar a severidade da corrosão. Para sistemas de carbonato de ferro, isto pode ser representado como uma reação similar a “Fe(HCO<sub>3</sub>) ⇌ FeCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>”. Enquanto que a solubilidade do carbonato de ferro depende pouco da temperatura para alcançar a saturação, o limite de supersaturação é alcançado com o aumento da temperatura, para baixas concentrações de Fe<sup>2+</sup>, facilitando a formação de FeCO<sub>3</sub>. [1]

Quando o limite de solubilidade do FeCO<sub>3</sub> é alcançado ou excedido, ele se precipita na superfície do metal, formando um filme protetor. Como a precipitação não ocorre instantaneamente quando a saturação termodinâmica é alcançada, é possível se trabalhar com sistemas supersaturados. O grau de supersaturação é função da razão metal/água, da temperatura e do pH. [29]

Crolet *et al.* [30] verificaram que o FeCO<sub>3</sub> pode não somente se precipitar no aço, mas também diretamente no Fe<sub>3</sub>C, como resultado da concentração de Fe<sup>2+</sup> e dos ânions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> produzidos pela redução catódica do CO<sub>2</sub>. A conservação da camada de carbetto na superfície aumenta a taxa de corrosão do metal, por causa da acidificação da solução aprisionada dentro da camada, pela exaustão localizada de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Se a concentração de ferro na solução de teste é alta no momento da imersão do corpo de prova, o carbonato de ferro se precipita sobre o metal e a camada formada é protetora. Na queda de concentração de ferro e com a redissolução de uma quantidade de FeCO<sub>3</sub>, somente a camada superficial do carbetto é exposta, não comprometendo a proteção da camada de corrosão. Por outro lado, se a concentração de ferro no meio só se torna alta com o início da corrosão, levando à formação de Fe<sub>3</sub>C, a acidificação interna impede a precipitação do FeCO<sub>3</sub> em contato com o metal, ocasionando a obstrução da parte externa da camada de corrosão. Este filme não é resistente e mesmo uma alta supersaturação de ferro não o torna protetor. [21]

Videm e Dugstad [1] concluíram que uma mudança de 30 ppm de Fe<sup>2+</sup> pode afetar a taxa de corrosão da mesma forma que uma mudança na concentração de CO<sub>2</sub> em 100 ppm (2 bar) a 90 °C.



## f) Fluxo

A taxa de corrosão é controlada parcialmente por difusão em velocidades  $< 0,32$  m/s, onde o processo difusivo é a etapa determinante[23]. Denpo e Ogawa[23] verificaram que, para eletrodo de disco rotatório, a taxa de corrosão em meio com CO<sub>2</sub> é controlada parcialmente pela difusão para velocidades de até 1,0 m/s.

Palácios e Shandley[5] deduziram que as condições de fluxo podem controlar o grau de proteção fornecido pelo filme de produto de corrosão através do impedimento da formação do filme, da aceleração da dissolução deste ou por sua erosão devido a forças mecânicas geradas pelo movimento do fluido.

Nesic e Lunde[29] verificaram que o fluxo pode causar erosão nos filmes de carbeto de ferro onde a formação de filmes protetores é dificultada.

Altas taxas de fluxo normalmente aumentam as taxas de corrosão pelo aumento das taxas de transporte das espécies reagentes da superfície metálica e pela prevenção ou destruição das camadas protetoras. Sob algumas condições, altas taxas de fluxo podem diminuir as taxas de corrosão pela remoção dos filmes de Fe<sub>3</sub>C. Quando o aço corrói, geralmente são formados filmes com Fe<sub>3</sub>C, o qual não é um produto de corrosão propriamente dito, uma vez que é proveniente do próprio metal. O carbeto de ferro pode ser visto como o esqueleto do metal que permanece após a remoção do metal pelo processo corrosivo. Estes filmes são muito porosos e não fornecem proteção ao substrato metálico. Em experimentos realizados a 20 °C, filmes com estas características são constituídos predominantemente por Fe<sub>3</sub>C.[29]

O efeito do fluxo mais relevante ocorre a baixas temperaturas (20 °C), onde existe uma dificuldade na formação de FeCO<sub>3</sub> e a possibilidade de se chegar a uma alta supersaturação de Fe<sup>2+</sup>. Após as exposições, a superfície metálica fica coberta de carbeto de ferro, o qual demonstra ser muito susceptível à erosão pelo fluxo. Isto é um efeito mecânico que afeta o processo eletroquímico, sem estar relacionado à transferência de massa.[29]

g) Efeito do H<sub>2</sub>S

Ignorando os problemas de corrosão associados à presença de enxofre, baixos níveis de H<sub>2</sub>S podem afetar a corrosão por CO<sub>2</sub>, agindo como promotor da dissolução anódica através da adsorção de sulfeto e afetando o pH. Porém pode também diminuir a corrosão pela formação de um filme protetor, para razões de H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> superiores a 1/5000.[1]

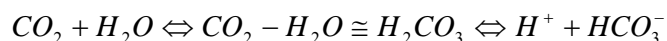
Em condições similares, as instalações de petróleo e gás podem sofrer menores taxas de corrosão na presença de enxofre se comparadas com sistemas completamente isentos deste composto. Isto é atribuído ao fato de que o ácido criado pela dissolução do H<sub>2</sub>S é cerca de três vezes mais fraco do que o ácido carbônico, porém o H<sub>2</sub>S é três vezes mais solúvel do que o CO<sub>2</sub>. Como resultado, o efeito destes dois gases em baixos valores de pH, e, potencialmente, em taxas de corrosão crescentes, são fundamentalmente os mesmos.[1]

Videm[1] e Mishra[1] apresentaram dois resultados opostos em relação ao H<sub>2</sub>S. Enquanto o primeiro diz que quantidades muito pequenas de H<sub>2</sub>S em águas que contenham CO<sub>2</sub> aumentam a taxa de corrosão, o outro argumenta que pequenas quantidades de H<sub>2</sub>S inibem o efeito da corrosão de CO<sub>2</sub> em aços. Este fato é atribuído à formação de um filme de sulfeto de ferro que aparentemente é mais protetor que o FeCO<sub>3</sub>.

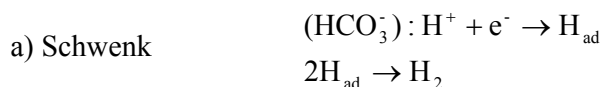
A maioria das literaturas indica que a taxa de corrosão por CO<sub>2</sub> é reduzida na presença de H<sub>2</sub>S em temperatura ambiente. Porém, o H<sub>2</sub>S pode formar uma camada não protetora e catalisar a dissolução anódica do aço sem proteção. Os aços podem sofrer algum tipo de corrosão localizada na presença de H<sub>2</sub>S.[1]

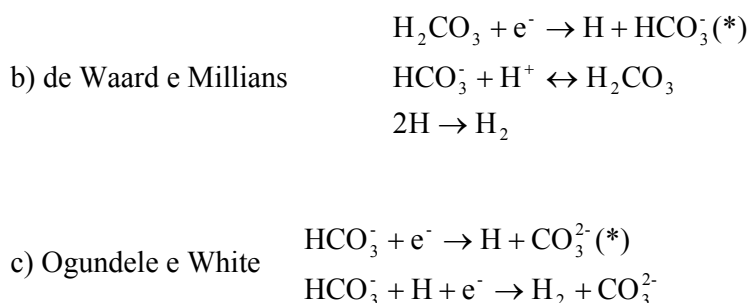
### 3.2 Mecanismos

Em geral, o CO<sub>2</sub> dissolve-se em água resultando em ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), um ácido fraco se comparado com ácidos minerais, uma vez que não está totalmente dissociado:[1]



Como consequência do equilíbrio descrito na equação acima, muitas mudanças existem na literatura referente à etapa determinante da taxa na reação de CO<sub>2</sub> dissolvido com a superfície do aço. Schwenk[1] propôs que o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é simplesmente uma fonte de íons H<sup>+</sup> levando à reação catódica normal de evolução de hidrogênio. de Waard e Milliams[22] propuseram que o H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> é diretamente reduzido na superfície do aço, enquanto que Ogundele e White[6] indicaram que o íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> é reduzido diretamente. As possíveis etapas limitantes (\*) nas reações catódicas podem ser resumidas em[1]:





Enquanto o mecanismo de Ogundele somente é válido para condições de pH alcalino, os mecanismos de Schwenk e de de Waard são hipóteses possíveis[1]. Em contrapartida, as reações descritas por Crolet *et al.*[1] formam o mecanismo mais aceito. A Tabela 2 descreve a dissolução anódica do ferro em meios com CO<sub>2</sub> com as respectivas etapas limitantes em diferentes condições de pH, de acordo com este mecanismo.

Tabela 2: Mecanismos de dissolução anódica do ferro em meios com CO<sub>2</sub>, conforme mecanismo proposto por Crolet.[1]

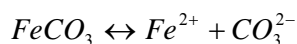
reação (n°)	reação ou equilíbrio	pH < 4	4 < pH < 5	pH > 5
1a	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow (\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}}$	1a	1a	1b
1b	$\text{CO}_2 + (\text{OH}^-)_{\text{ads}} \leftrightarrow (\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}}$			
2	$(\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}} \Rightarrow (\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}} + \text{e}^-$	$\Leftrightarrow$	$\Leftrightarrow$	RDS $\Rightarrow$
3	$(\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}} \Rightarrow (\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}} + \text{e}^-$	$\Leftrightarrow$	RDS <sup>(A)</sup> $\Rightarrow$	$\Rightarrow$
4	$(\text{HCO}_3^-)_{\text{ads}} + \text{OH}^- \Rightarrow (\text{CO}_3^{2-})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O}$	RDS $\Rightarrow$	$\Rightarrow$	$\Rightarrow$
5	$\text{Fe} - (\text{CO}_3^{2-})_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$	$\Rightarrow$	$\Rightarrow$	$\Rightarrow$
1 → 5	inclinação Tafel (mV/dec)	60/2 = 30	60/1.5 = 40	60/0.5 = 120
1 → 5	Ordem da reação de H+	-2	-1	0
1 → 5	Ordem da reação de CO <sub>2</sub>	1	1	1

<sup>(A)</sup> RDS = etapa determinante para taxa

É evidente que as concentrações de CO<sub>2</sub> dissolvido na solução e o seu transporte de massa na superfície do aço têm uma influência crítica na reação e na subsequente taxa de corrosão. Além disso, toda espécie dissolvida presente no meio pode contribuir para a reação catódica. Assim, fica claro que é necessário caracterizar a química da solução com a respectiva dissolução do CO<sub>2</sub>, onde a acidificação resultante depende também da composição da água e de sua capacidade de tamponagem.[1]

Um ponto importante que deve ser considerado durante o estudo da corrosão por CO<sub>2</sub> em soluções aquosas é a formação dos filmes na superfície e a sua influência na taxa de corrosão. Existem evidências de que o carbonato de ferro, FeCO<sub>3</sub>, é importante para a formação de camadas protetoras.[21]

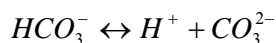
O equilíbrio que descreve a formação do carbonato de ferro é[21]:



Onde a solubilidade do carbonato de ferro,  $K_{(FeCO_3)}$ , é definida como[21]:

Equação 34 
$$K_{(FeCO_3)} = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}]$$

Com  $pK_{(FeCO_3)} = 10,54$  a 25 °C[21]. Em  $pH < 7$ , o  $CO_3^{2-}$  está em minoria, devendo-se considerar que o  $HCO_3^-$  deve ser incluído como um íon precipitável como[21]:



Onde  $pK_{a2} = 10,3$ [21]. Assim, a formação do carbonato de ferro ocorre de acordo com[21]:



A constante de equilíbrio,  $K$ , pode então ser definida como[21]:

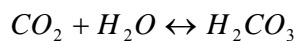
Equação 35 
$$K = \frac{K_{(FeCO_3)}}{K_{a2}} = \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]}$$

De acordo com a Equação 35, a precipitação do  $FeCO_3$  é função da concentração de  $Fe^{2+}$ , da concentração do íon bicarbonato e do pH. Em temperatura ambiente, sua precipitação só é possível quando[21]:

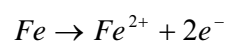
Equação 36 
$$K < \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]}$$

Resumindo, as principais reações propostas envolvidas na corrosão do aço por CO<sub>2</sub>, na ausência de oxigênio, são[1][22][27][31][28]:

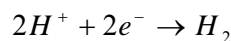
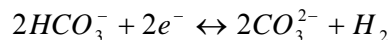
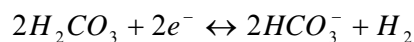
Formação de ácido carbônico



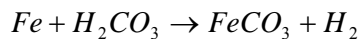
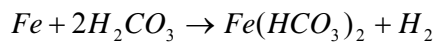
Reação anódica



Reações catódicas



Reações globais

Decomposição do Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Ambos os produtos de corrosão, Fe(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e FeCO<sub>3</sub>, aumentam com o tempo, passivando parcialmente a superfície do aço exposta à corrosão.[22]

Os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aumentam a cinética da reação anódica em soluções saturadas com CO<sub>2</sub> tanto pela presença dos mesmos, quanto pelo aumento da concentração de OH<sup>-</sup>. Estes, em concentração suficiente, também são responsáveis pela complexação do produto da reação anódica a Fe(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Dois mecanismos de dissolução (ativo para concentrações muito baixas de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e pré-passivo em altas concentrações de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) possuem respostas diferentes em relação a taxas diferentes de fluxo.[25]

### 3.3 Produtos de Corrosão por CO<sub>2</sub>

A corrosão por CO<sub>2</sub> em aços carbono e de baixa liga é fortemente dependente da formação de filmes na superfície durante os processos de corrosão. A proteção, a taxa de formação/precipitação e a estabilidade do filme controlam a taxa de corrosão e a sua natureza (corrosão generalizada ou localizada, especialmente tipo mesa). A cinética de precipitação do filme de FeCO<sub>3</sub> é afetada pelas concentrações do ferro e de carbonato e sua subsequente formação e crescimento são extremamente sensíveis à temperatura. Não é a espessura do filme e sim a estrutura e a sua morfologia que conferem baixa corrosão e proteção. É interessante notar que uma camada de corrosão contendo os mesmos componentes sólidos pode ser extremamente protetora, pouco protetora, ou até mesmo corrosiva.[1][24]

Em geral, as características de proteção do filme de corrosão dependem tanto das características do aço carbono (microestrutura, tratamento térmico, elementos de liga) quanto das variáveis ambientais (pH da solução, temperatura, composição da solução, fluxo, etc.).[1]

Baseado em extensivas observações feitas por muitos pesquisadores, os filmes de corrosão formados entre 5 e 150 °C em água com CO<sub>2</sub> podem ser divididos genericamente em quatro classes principais:[1]

- filmes transparentes;
- filmes de carbeto de ferro (Fe<sub>3</sub>C);
- filmes de carbonato de ferro (FeCO<sub>3</sub>);
- filmes de carbonato de ferro com carbeto de ferro (FeCO<sub>3</sub> + Fe<sub>3</sub>C).

#### a) Filmes transparentes

Estes filmes possuem menos que 1 µm de espessura e são somente observados à temperatura ambiente, porém a sua formação é mais rápida em temperaturas inferiores. Esta classe de filme não é termodinamicamente o produto sólido mais estável e pode ser formada em águas com CO<sub>2</sub> com uma concentração de ferro muito baixa. O aumento da concentração de ferro deixa o filme mais protetor, fornecendo uma taxa de corrosão mais lenta em cerca de 1 ordem de magnitude – e possivelmente mais após longo período de exposição. Os aços carbono protegidos por este filme transparente podem estar susceptíveis a trincas e pites por cloreto de forma similar aos aços inoxidáveis passivados. Este filme não contém carbonato, porém possui uma razão de íons de ferro e oxigênio de 1:2[1]. Etching[1] verificou que existe uma razão constante entre ferro e oxigênio em toda a espessura do filme. A questão atual é saber se esta razão corresponde ao Fe<sup>II</sup> ou Fe<sup>III</sup>.

Os filmes transparentes têm sido ignorados por muitos pesquisadores e um estudo sistemático é necessário para confirmar ou invalidar sua formação e seu efeito na formação de FeCO<sub>3</sub>. [1]

#### b) Carbeto de ferro – Cementita (Fe<sub>3</sub>C)

A dissolução anódica do aço carbono leva à formação de íons de ferro dissolvidos. Este processo deixa para trás um filme de Fe<sub>3</sub>C não corroído (cementita) que se acumula na superfície (Figura 12). Este filme pode ser frágil, poroso e susceptível às condições de fluxo, ou pode ser uma rede resistente. Fluxos elevados em meios aquosos com CO<sub>2</sub> não tamponados levam à formação de um filme de corrosão constituído principalmente por Fe<sub>3</sub>C, mais constituintes de alguns elementos de liga provenientes do substrato. A redução do fluxo pode aumentar a quantidade de Fe<sub>3</sub>C, mas isto também leva à presença de FeCO<sub>3</sub> no filme. [1]

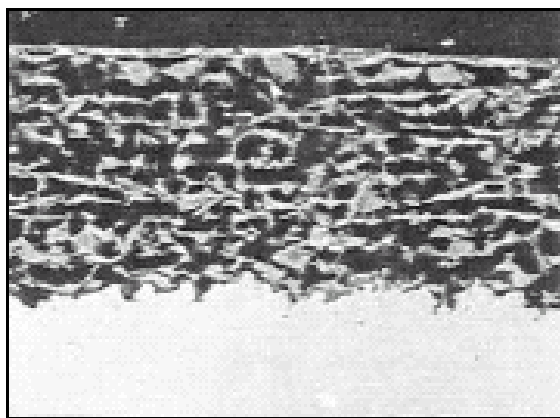


Figura 12: Camada pura de carbeto de ferro formado a 60°C e supersaturação de 1 a 3 vezes.[1]

O filme de Fe<sub>3</sub>C afeta o processo de corrosão e aumenta a taxa de corrosão em 3 a 10 vezes pela quantidade de vazios existentes na camada. Sua atuação ocorre da seguinte forma:[1]

- par galvânico: o Fe<sub>3</sub>C tem um sobrepotencial menor para as reações catódicas do que o ferro, o contato galvânico entre os dois pode acelerar a dissolução do ferro pela aceleração da reação catódica na presença de  $\ll 1$  ppm de Fe<sup>2+</sup> na água;
- acidificação local: as reações catódicas podem acontecer preferencialmente nos pontos de Fe<sub>3</sub>C, separando fisicamente as reações de corrosão anódica e catódica. Isto leva a mudanças na composição da fase aquosa nas regiões catódicas tornando-as mais alcalinas e as regiões anódicas mais ácidas. Isto pode causar acidificação interna localizada e promover corrosão na superfície do metal;
- enriquecimento de Fe<sup>2+</sup>: os íons de ferro dissolvidos levam a um grande enriquecimento de Fe<sup>2+</sup> na superfície do metal. Isto aumenta a supersaturação local dos íons de ferro e facilita a formação de FeCO<sub>3</sub>;
- ancoramento do filme: em certas condições o filme de corrosão consiste na combinação de Fe<sub>3</sub>C e FeCO<sub>3</sub>. Nestes filmes, o Fe<sub>3</sub>C age como uma estrutura, ancorando o FeCO<sub>3</sub> precipitado na superfície do filme. Com isto há uma melhora na resistência mecânica em altas taxas de fluxo. Nestas situações, a corrosão localizada é diminuída.

Apesar da alta concentração de íons de ferro, a acidificação local na superfície deve levar a condições não favoráveis para a precipitação de FeCO<sub>3</sub>[1]. Forma-se então uma camada de corrosão com contato e ligação fracos na superfície metálica ou com regiões não preenchidas entre a superfície metálica e o filme de corrosão. Fornece pequena proteção,

portanto as taxas de corrosão podem ser altas. Uma taxa de corrosão local tende a aumentar a diferença de pH entre as regiões anódicas e catódicas adjacentes, o que favorece o desenvolvimento de filmes não protetores.[1]

Em geral, um acúmulo de Fe<sub>3</sub>C previne a difusão dos íons de ferro da superfície, promovendo a formação do filme de FeCO<sub>3</sub>, o qual oferece maior grau de proteção. Invariavelmente, a microestrutura governa a distribuição do carbeto, afetando a estabilidade do filme.[1]

### c) Carbonato de Ferro – Siderita (FeCO<sub>3</sub>)

O FeCO<sub>3</sub>, ou siderita, é o mais importante filme que pode crescer no aço carbono em meios sem H<sub>2</sub>S. A formação do filme é fortemente dependente da termodinâmica e da cinética de precipitação do FeCO<sub>3</sub>. A supersaturação é o principal fator para o crescimento do filme de FeCO<sub>3</sub> e para a determinação de sua morfologia. Uma alta supersaturação de FeCO<sub>3</sub> é necessária para formar um filme protetor, particularmente em baixas temperaturas. A princípio, o processo de precipitação possui duas etapas: a nucleação e o crescimento. A morfologia do filme dependerá da etapa que for determinante. Uma vez formado o filme, ele irá permanecer protetor mesmo em supersaturações menores. A formação do filme protetor é acelerada por medidas que restringem o transporte dos produtos de reação da superfície.[1]

A aderência e a espessura da camada de FeCO<sub>3</sub> dependem da microestrutura do metal. Seu crescimento em aços normalizados, com estrutura perlítica/ferrítica, é mais aderente, tendo cristais maiores, empacotados mais densamente e mais espessos do que os filmes formados em aços temperados.[1]

O FeCO<sub>3</sub> reduz a taxa de corrosão pela redução e selamento da porosidade do filme. Isto restringe os fluxos de difusão das espécies envolvidas nas reações eletroquímicas. O aumento da temperatura pode melhorar a proteção da camada de FeCO<sub>3</sub>, assim como a sua adesão e dureza – quanto maior a temperatura, maior é a proteção. A máxima taxa de corrosão observada para o aço carbono em ambientes sem enxofre foi entre 60 e 70 °C e a partir daí ela começa a diminuir devido ao crescimento de filmes de FeCO<sub>3</sub> protetores. A menor temperatura necessária para se obter os filmes de FeCO<sub>3</sub>, reduzindo a taxa de corrosão significativamente, é 50 °C, e a proteção é aumentada também pelo aumento do pH.[1]

Tem sido argumentado que os filmes protetores formados em altas temperaturas e pressões fornecem melhor proteção do que os formados em condições contrárias. O nível de proteção aumenta com o tempo de exposição, o qual depende do processo.[1]



d) Carbonato de Ferro ( $\text{FeCO}_3$ ) + Carbeto de Ferro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ )

Este tipo de filme é o mais comumente encontrado em superfícies de aços carbono e de baixa liga em meios com  $\text{CO}_2$ . Durante a corrosão por  $\text{CO}_2$  de aço carbono, a fase  $\text{Fe}_3\text{C}$  é catódica (resistente à corrosão), podendo ser entrelaçada com o filme de  $\text{FeCO}_3$ . A estrutura do filme, portanto, depende de onde e quando a precipitação de  $\text{FeCO}_3$  ocorre. De um lado, se isto ocorre diretamente e o carbonato integra-se com a fase carbeto, então é formado um filme estável e protetor, que suporta altos fluxos (Figura 13). Do outro lado, a formação inicial de uma camada de cementita na superfície seguida de um selamento parcial do  $\text{FeCO}_3$ , perto do limite externo da cementita, pode acarretar um filme não protetor (Figura 14). Contrastando, se a fase cementita efetivamente selar a camada de siderita formada em contato com a superfície metálica, um selamento incompleto ou uma redissolução parcial de  $\text{FeCO}_3$  não é prejudicial e o filme de corrosão permanece protetor.[1]

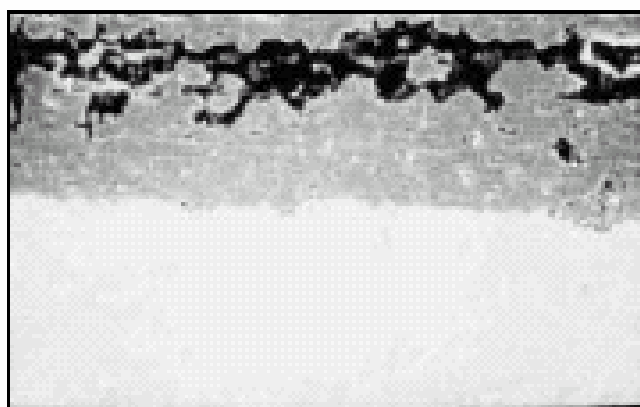


Figura 13: Camada pura de cementita selada pela siderita, formando um filme protetor.[1]

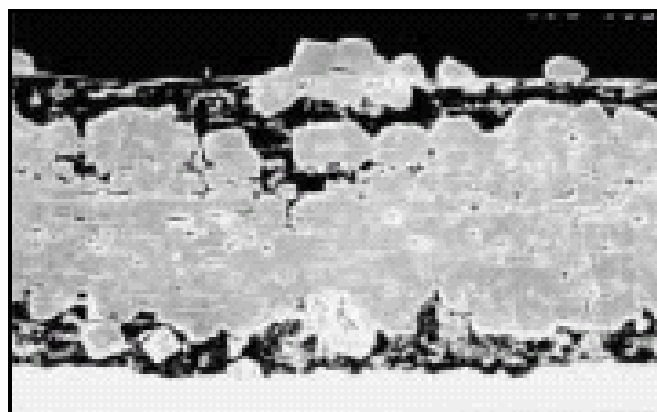


Figura 14: Camada de carbeto de ferro formada sobre a superfície seguida de um selamento parcial pela siderita, levando a um filme não protetor.[1]

Crolet *et al.*[1] categorizou as morfologias de formação de filme de corrosão como influenciadoras da sua ação protetora, como demonstrado na Figura 15. Este diagrama é baseado na análise da dissolução/precipitação e do deslocamento do pH e é suportado pelas observações das morfologias reais de camadas de corrosão protetoras e não protetoras.

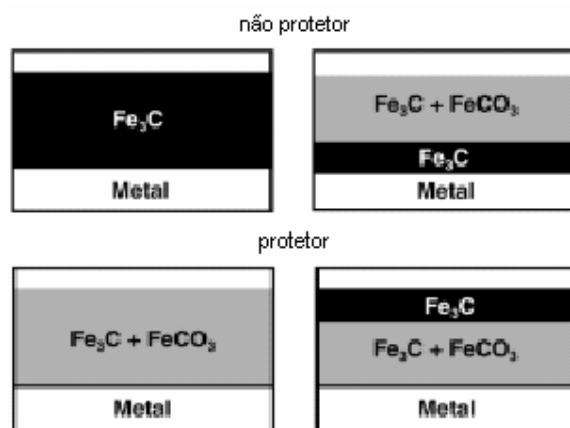


Figura 15: Diferentes morfologias observadas para camadas de corrosão protetoras e não protetoras.[1]

A estrutura do filme misto é um importante fator para a formação e quebra dos filmes protetores de carbonato. Ela é influenciada pela quantidade de carbono e o tamanho e distribuição dos carbeto, que é dependente da microestrutura do aço. Os aços ferríticos-perlíticos têm uma estrutura de carbeto, a qual fornece um bom suporte para a construção de filmes protetores de carbonatos.[1]

Experimentos com aço carbono padrão, após diferentes tratamentos térmicos, mostraram que tanto a taxa de corrosão quanto a habilidade de formação de filmes protetores decrescem com o aumento da temperatura aplicada, indicando que a estrutura do carbeto do aço é importante na formação de filmes protetores.[1]

## CAPÍTULO 4

### - PESQUISAS RELACIONADAS DIRETAMENTE COM O TRABALHO APRESENTADO -

“Se você tem uma maçã e eu tenho outra e nós trocamos as maçãs, então cada um terá sua maçã. Mas se você tem uma idéia e eu tenho outra e nós as trocamos, cada um terá duas idéias”.

(George Bernard Shaw)

#### 4. Pesquisas relacionadas diretamente com o trabalho apresentado

##### 4.1 Estudo da corrosão por $\text{CO}_2$

###### a) Sem fluxo

Com o objetivo de entender quantitativamente a influência da pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , da temperatura e do tempo de exposição na formação de filmes de corrosão protetores, Kinsella *et al.*[19] utilizaram a impedância eletroquímica e a perda de massa como métodos de análise. O material de análise foi o aço carbono K1035, com o qual foram confeccionados eletrodos cilíndricos e cupons de corrosão. O eletrólito utilizado para a formação do filme protetor e para as medidas eletroquímicas foi uma solução de NaCl 3 %, com borbulhamento de  $\text{CO}_2$  por 2 horas. As medidas de impedância foram realizadas em um ambiente de 1 atm de  $\text{CO}_2$ , após as amostras serem expostas à formação dos filmes de corrosão, em diferentes ambientes. As análises foram feitas a partir do potencial de circuito aberto com uma amplitude de 5 mV, variando-se a frequência entre 1 mHz e 100 kHz.

Após as análises, Kinsella *et al.*[19] verificaram que as taxas de corrosão obtidas com a impedância foram semelhantes às obtidas através da perda de massa, sendo a primeira técnica mais rápida, fornecendo também informações sobre a influência do filme de corrosão formado. Além disso, observou-se que os filmes formados a altas temperaturas e pressões fornecem melhor proteção, a qual também é incrementada com o aumento do tempo de exposição.

Muitos pesquisadores têm focado seus estudos em filmes formados a baixa pressão de  $\text{CO}_2$ , normalmente abaixo de 1 MPa e poucos trabalhos caracterizam os filmes formados em altas temperaturas e pressões, especialmente acima de 7,382 MPa, pressão supercrítica do dióxido de carbono. Em campo, as pressões são superiores a 100 MPa e as temperaturas acima de 120 °C, onde o  $\text{CO}_2$  encontra-se em estado supercrítico.[31]

Wu *et al.*[31] aproveitaram a necessidade de elucidar esta situação para estudar os filmes de corrosão formados em água do mar com  $\text{CO}_2$  supercrítico para aço carbono. Para isso utilizaram-se da técnica de impedância eletroquímica, da perda de massa e da microscopia eletrônica de varredura. O teste de perda de massa e a formação dos filmes foram realizados a 1000 atm, variando-se o tempo de exposição (0-144 h) e a temperatura (60-150 °C), sem fluxo. A solução foi purgada com  $\text{N}_2$  para retirada de  $\text{O}_2$  e depois com  $\text{CO}_2$ , visando à retirada do  $\text{N}_2$  e a saturação com  $\text{CO}_2$ . O pH da solução de teste foi de  $5 \pm 0,5$ . Após a formação dos filmes de corrosão, os testes de EIS foram realizados em uma célula

eletroquímica de três eletrodos, variando-se o sinal de amplitude em  $\pm 5\text{mV}$ , entre 10 mHz e 10 kHz, a 90 °C e 1 atm de  $\text{CO}_2$ .

Os resultados de Wu *et al.*[31] demonstraram que houve a formação de filmes protetores nas condições descritas e que a proteção fornecida é melhorada com o aumento do tempo de exposição, até 96 h. O filme formado em temperaturas mais elevadas é mais protetor do que o formado em temperaturas menores, uma vez que se torna mais compacto e contínuo com o aumento da temperatura.

Videm e Koren[25] estudaram o comportamento eletroquímico do ferro em aço carbono em meios com  $\text{HCO}_3^-$ , sem oxigênio (<3 ppb), através da técnica de voltametria. Como eletrólitos, foram utilizadas soluções de  $\text{NaHCO}_3$ , em concentrações variando entre 0,001 e 0,5 M, com e sem borbulhamento de  $\text{CO}_2$  e adição de  $\text{NaCl}$ .

Para soluções de 0,1 e 0,5 M de  $\text{NaHCO}_3$ , sem  $\text{CO}_2$ , observou-se a máxima corrente para potenciais iguais a  $-0,65\text{ V}_{\text{SCE}}$ , sendo os valores de pH iguais a 8,12 e 8,08, respectivamente. Para concentrações menores, verificou-se que o potencial referente à máxima corrente aumenta com a diluição da solução, porém não sofre grandes variações com a agitação. A densidade de corrente para o aço no estado ativo foi influenciada pela transferência de massa, sofrendo aumento com o incremento da agitação (2,2 vezes para 0,5 M  $\text{NaHCO}_3$ ). O efeito da agitação desaparece após a passivação total da superfície. No estado passivado, por algumas vezes, observou-se um segundo pico de passivação em  $-0,3\text{ V}_{\text{SCE}}$ , na região de estado pré-passivo do Fe.[25]

Com adição de  $\text{CO}_2$  na solução de  $\text{NaHCO}_3$ , observou-se o aumento da concentração de ácido carbônico (de  $1,7 \cdot 10^{-5}$  para  $9,7 \cdot 10^{-5}$  M, para 0,5 M de  $\text{NaHCO}_3$ ), e redução da concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  (de  $2,0 \cdot 10^{-2}$  para  $3,6 \cdot 10^{-3}$  M, para 0,5 M de  $\text{NaHCO}_3$ ) e do pH (7,33, para 0,5 M de  $\text{NaHCO}_3$ ). A saturação com dióxido de carbono desloca o potencial de passivação para valores mais positivos e aumenta a densidade de corrente em aproximadamente 20 vezes. O  $E_{\text{corr}}$  decresce por causa do aumento da velocidade da reação catódica por conta do  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . [25]

Nos eletrólitos utilizados por Videm e Koren[25], a região que antecede a passivação é muito pequena para uma determinação acurada do gradiente de Tafel. Para 0,1 e 0,5 M de  $\text{NaHCO}_3$ , o valor encontrado foi de 0,13 V/década, evidenciando que os eletrodos nunca estão realmente ativos, mas em um estado pré-passivo, devido à presença de espécies adsorvidas na superfície. Nesta condição, observou-se controle misto por transferência de massa e por transferência de carga. A adição de  $\text{NaCl}$  não interfere nos resultados obtidos pelas voltametrias.

Mishra *et al.*[23] desenvolveram um modelo (Equação 37) para predição da taxa de corrosão (TC) usando princípios termodinâmicos e a teoria da taxa de reação, em função da temperatura. O termo constante depende de fatores ambientais, como a microestrutura do aço e a velocidade de fluxo da solução, que afetam a taxa de corrosão. O limite para a aplicação desta equação ocorre quando o processo corrosivo começa a ser controlado por difusão após a formação de um filme estável sobre a superfície do aço.

Equação 37 
$$TC = const.[H^+]^{1,33} P_{CO_2}^{0,67} e^{-Q/k_b T}$$

b) Com fluxo

Efird *et al* [6] estudaram a relação entre as técnicas de laboratório para teste de corrosão por fluxo e a corrosão por fluxo acelerado em aplicações de campo. Para isso foram comparados testes em laboratório de corrosão por fluxo em tubulações retas e em cilindros rotatórios (0-10000 rpm). O material em análise foi o aço carbono tipo 1018 e a temperatura de execução dos testes foi igual a  $50 \pm 2$  °C. As taxas de corrosão foram obtidas através de Polarização Linear, com variação de 15 mV em relação ao potencial livre de corrosão e velocidade de varredura de 10 mV/min. O eletrólito de análise foi uma solução aquosa de 3 % NaCl + 1000 ppm de NaHCO<sub>3</sub>, sob uma pressão de 1,3 bar de CO<sub>2</sub>. Esta solução foi desaerada pela injeção de CO<sub>2</sub> por 12 horas e pela adição de 10 % de uma solução de cloreto de hidrazina a 10 ppm momentos antes das análises ([O<sub>2</sub>] = 0 – 40 ppb). O aparato montado para os testes permitiu análises simultâneas nos sistemas de tubulação linear e do cilindro rotatório para condições ambientais idênticas.

Como resultados, Efird *et al.*[6] obtiveram que as taxas de corrosão para o cilindro rotatório foram sensivelmente menores (3 vezes) do que as encontradas para o sistema de tubulação para valores equivalentes de  $\tau_w$ . Além disso, os dados de taxa de corrosão por fluxo acelerado não demonstraram correlação direta entre estes dois sistemas. Portanto, concluiu-se que os dados de corrosão obtidos com cilindro rotatório não podem ser aplicados diretamente a tubulações para aço carbono no meio analisado. Uma das explicações apontadas foi que a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro rotatório em baixa rotação pode ser menor do que a indicada pela Equação 22, uma vez que esta equação é derivada de dados de coeficiente de arraste gerados em experimentos aerodinâmicos. É possível que os dados utilizados incluam forças de turbulência no seio do fluido que não interagem com a superfície do fluido de forma a influenciar na corrosão.

Para as condições em análise (pressão parcial de  $\text{CO}_2$ , força iônica, pH, concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , formação de filme de produto de corrosão), foram obtidas as seguintes equações[6]:

Equação 38                      para fluxo em tubulação                       $TC = 7,7\tau_w^{0,10}$

Equação 39                      para cilindro rotatório                       $TC = 2,8\tau_w^{0,101}$

Onde, “TC” é a taxa de corrosão, em mm/ano, e “ $\tau_w$ ” é a tensão de cisalhamento, em  $\text{N/m}^2$ .

Em contrapartida, Denpo e Ogawa[17] encontraram valores de taxa de corrosão próximos para o aço carbono N80, entre as análises realizadas em fluxo em tubulação (perda de massa) e por eletrodo de cilindro rotatório (polarização), através de análise hidrodinâmica. As condições de análise encontram-se na Tabela 3, com solução deaerada e saturada  $\text{CO}_2$ .

Tabela 3: Condições dos testes realizados por Denpo e Ogawa.[17]

	Tubo	Cilindro rotatório
Solução de teste	3% NaCl	3% NaCl
Temperatura de teste	353 K	353 K
Gás	0.1, 1, 4 MPa $\text{CO}_2$	0.1, 1, 4 MPa $\text{CO}_2$
Oxigênio dissolvido	10, 100, 500, 1,000, 5,000 ppb	10, 100, 500, 1,000, 5,000 ppb
Velocidade	2, 5, 8, 17 m/s	100, 200, 400, 1,000 rpm
Duração do teste	96 h	60 min ( Eletroquímico )

As curvas de polarização para o aço N80 (Figura 16) demonstram comportamento típico de corrosão generalizada.. Observa-se que as correntes de polarização são dependentes da velocidade de rotação e da concentração do oxigênio dissolvido. Portanto, as taxas de corrosão (calculadas com  $\beta_a = 142 \text{ mV}$  e  $\beta_c = 71 \text{ mV}$ ) do aço N80 aumentaram com a velocidade de rotação.[17]

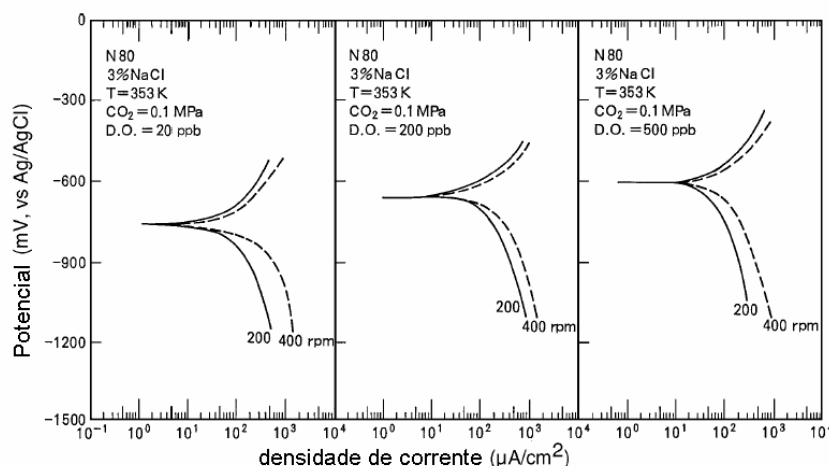


Figura 16: Curvas de polarização para ECR de N80.[17]

Utilizando um circuito fechado para simulação de fluxo, Hara *et al.*[18] analisaram o efeito da velocidade do fluxo na taxa de corrosão de aço carbono (N80) em meios com CO<sub>2</sub>. Uma solução de NaCl 5 %, deaerada ([O<sub>2</sub>] < 10 ppb), foi utilizada para os testes, com pressão parcial de CO<sub>2</sub> que variou entre 0,4 e 4 MPa. A temperatura variou entre 180 e 450 °C e a duração dos testes foi de 96h. A taxa de corrosão foi determinada por perda de massa, em velocidades do fluido iguais a 2, 8 e 17 m/s. Como resultado, observou-se que as taxas de corrosão aumentaram com o aumento da velocidade do fluxo e com a elevação da temperatura. Não foram observados filmes de corrosão para velocidades superiores a 2 m/s. Comprovando-se a dependência de Sh em relação a  $Re^{0,83}$ , concluiu-se que a taxa de corrosão obedeceu à etapa de controle por transferência de massa, exceto para regime estático.

De Waard e Millians[22] utilizaram-se das técnicas de perda de massa e resistência à polarização linear para obter a relação entre a taxa de corrosão por ácido carbônico e a pressão de CO<sub>2</sub>. Foram utilizados eletrodos de trabalho cilíndricos de aço carbono X52, os quais foram expostos a um eletrólito aquoso de NaCl a 0,1 % e CO<sub>2</sub>, além de uma agitação vigorosa, a qual forneceu uma velocidade de fluxo ao redor dos eletrodos de 1 m/s. As curvas de polarização potenciodinâmicas foram obtidas com velocidade de varredura de 1 mV/s e o teste de perda de massa foi realizado com um tempo de exposição de 7 dias. As inclinações anódicas de Tafel variaram de 30 a 60 mV, sendo 40 mV o valor mais comum.

Nas condições estudadas por de Waard e Milliams[22], a taxa de corrosão do aço pelo ácido carbônico obedeceu a relação:

Equação 40 
$$\log i_{corr} = -1,3 pH + const$$



Como conclusões adicionais, obteve-se que a taxa de corrosão não é limitada pela difusão de  $H^+$ . O efeito da temperatura na taxa de corrosão, para um determinado pH, pôde ser descrito com uma energia de ativação de 10,7 kcal/mol. A predição quantitativa das taxas de corrosão como função da pressão parcial de  $CO_2$  e da temperatura é possível, através da Equação 41 (Equação de Waard-Milliams[32]), desde que não ocorra passivação.[22]

Equação 41 
$$\log i_{corr} = 5,8 - \frac{1710}{T} + 0,67 \log(P_{CO_2})$$

Esta equação resulta em valores de taxa de corrosão na pior situação. Para situações reais, devem ser considerados fatores de correção em algumas situações, como para soluções não-saturadas, uma vez que ela foi desenvolvida para aplicações em soluções saturadas com o produto de corrosão; e para elevadas temperaturas, com o objetivo de contabilizar os filmes formados nestas condições.[32]

A Equação 41 pode ser representada pelo diagrama abaixo, com as mesmas ressalvas.[32]

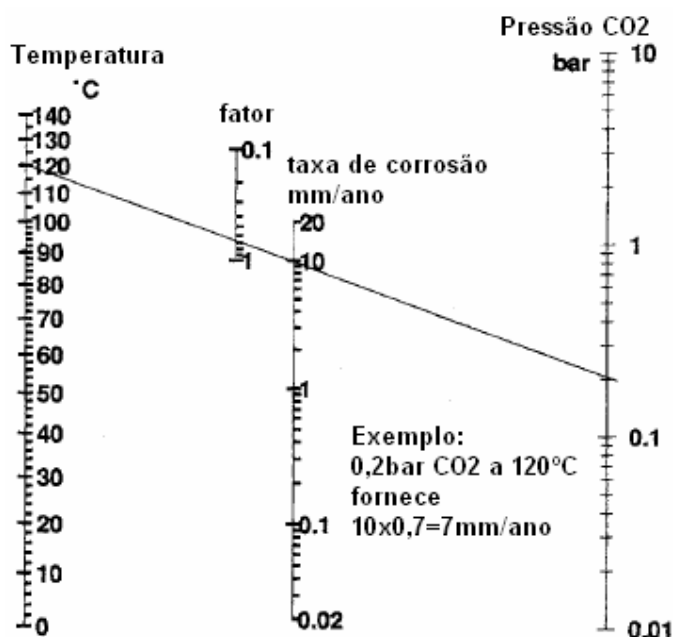


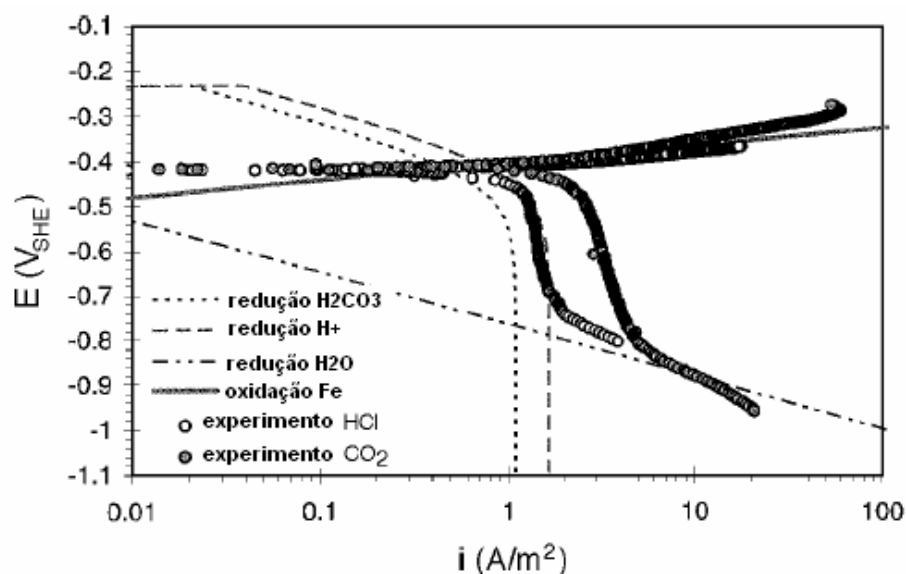
Figura 17: Diagrama para corrosão por  $CO_2$ . [32]

Com o objetivo de estabelecer um modelo eletroquímico para predição da corrosão por  $CO_2$  em aço carbono, Nesic *et al.*[33] utilizaram o eletrodo de cilindro rotatório com velocidades de rotação entre 0 e 5000 rpm. Os seguintes materiais foram utilizados como

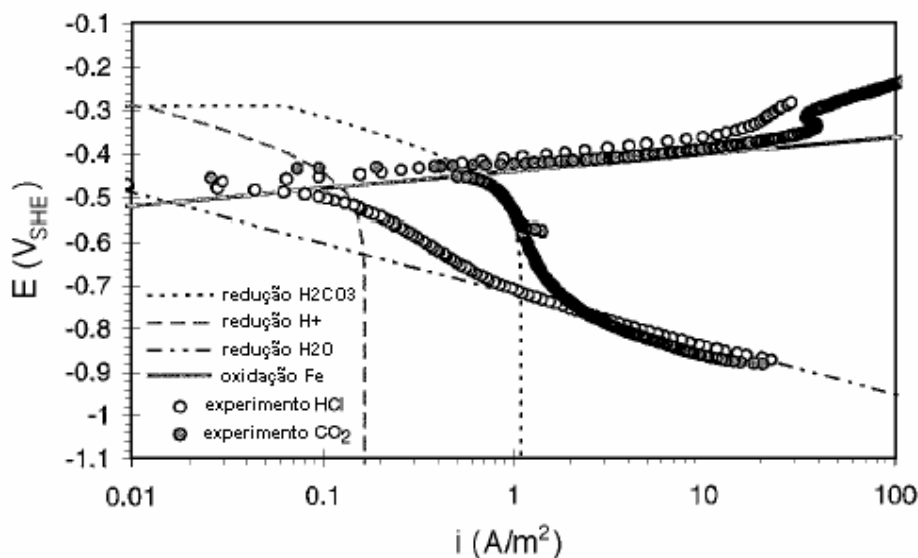
eletrodo de trabalho: aço ASTM A537 grau 1 e aço X-65. As variáveis controladas durante os testes foram: pH (3 a 6), concentrações de  $O_2$  ( $< 20$  ppb),  $Fe^{2+}$  ( $< 1$  ppm) e  $CO_2$ , e temperatura (20 a 80 °C). O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de NaCl a 1 % (massa), a qual foi deaerada e/ou saturada por no mínimo 60 minutos com  $N_2$  ou  $CO_2$ . Logo após a imersão dos eletrodos de trabalho no eletrólito, mediram-se os potenciais de circuito aberto (OCP). As medidas de resistência à polarização linear foram obtidas variando-se o potencial em  $\pm 5$  mV em relação ao OCP, com uma velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s. Ao final destas, foram iniciadas voltametrias de OCP-(500/600) mV a OCP+(100/200) mV, com velocidade de varredura igual a 0,1 mV/s ou 0,2 mV/s. Foram realizadas também impedâncias, com amplitude igual a  $\pm 5$  mV, em um intervalo de frequência entre 1 mHz e 100 kHz.

Como resultado dos experimentos, Nesic *et al.*[33] verificaram que, para soluções deaeradas com  $N_2$ , entre valores de pH 3 e 4, a reação catódica predominante é a redução do  $H^+$ , exceto em velocidades de rotação muito baixas e condições estáticas, onde observa-se a redução do  $H_2O$ . O comportamento descrito por Tafel para a redução do  $H^+$  somente foi observado em altas rotações (inclinação = 120 mV/década). Para correntes além da corrente limite, especialmente para pH  $> 5$ , a redução do  $H_2O$  se torna dominante, estando sob controle por ativação (inclinação  $\approx 120$  mV/década). A dissolução do ferro segue o comportamento de Tafel para baixos sobrepotenciais (inclinação  $\approx 40$  mV/década) e não demonstrou ser sensível ao fluxo.

Para soluções com  $CO_2$ , existe uma reação catódica adicional, a de redução do  $H_2CO_3$ . Em pH = 4, as reduções do  $H^+$  e do  $H_2CO_3$  possuem magnitudes similares em baixas rotações. Para velocidades de rotação mais altas, a redução do  $H^+$  é dominante (Figura 18 (a)). Verificou-se que o  $i_{lim}$  possui um componente independente do fluxo, controlado pela hidratação lenta do  $CO_2$  a  $H_2CO_3$ . Analisando o comportamento do  $i_{corr}$  em relação ao aumento da velocidade de rotação, observa-se um efeito do fluxo na redução de  $H^+$ . Para pH = 5 (Figura 18 (b)), a redução do  $H_2CO_3$  se torna predominante e as correntes limites para esta reação demonstraram ser controladas pela reação química, além de serem quase insensíveis ao fluxo. O  $i_{corr}$  não possui variação neste pH. As reações de redução do  $H_2O$  e de dissolução não foram afetadas pela adição de  $CO_2$ , mantendo as inclinações de Tafel descritas anteriormente. Para ambos os valores de pH, o  $i_{corr}$  é regido por controle misto (ativação-reação química). Em relação à mudança de temperatura, foram obtidas taxas de corrosão iguais a 1 mm/ano (20 °C), 2,5 mm/ano (50 °C) e 3,0 mm/ano (80 °C), para meios com  $CO_2$ , regime estático e pH=5. Enquanto a reação catódica aumenta com o incremento da temperatura, a reação anódica não sofre grande aceleração.[33]



(a)



(b)

Figura 18: Efeito do CO<sub>2</sub> na corrosão do aço St52, em solução de NaCl 3 %, P<sub>CO2</sub> = 1 bar, T = 20 °C, 1000 rpm. (a) pH = 4. (b) pH = 5.[33]

Com o passar do tempo, novas técnicas têm sido propostas para o monitoramento da corrosão por CO<sub>2</sub>, como a análise harmônica, discutida por Durnie *et al.*[20]. Em seu trabalho, objetivou-se a comparação desta técnica com a de RPL de forma a viabilizá-la. Para isso, foram utilizados eletrodos de cilindro rotatório, confeccionados com aço carbono grau 1022. A velocidade de rotação destes eletrodos foi de 1000 rpm e o eletrólito utilizado foi uma solução de NaCl 3 % (massa/volume) contendo 100 mg/l de bicarbonato de sódio, saturado com CO<sub>2</sub>. A polarização linear foi realizada com variação de  $\pm 10$  mV e com velocidade de

varredura igual a 0,1 mV/s. A taxa de corrosão foi obtida considerando-se as inclinações de Tafel iguais a 120 mV/década. A análise harmônica foi realizada com 30 mV de amplitude e 100 mHz de frequência.

Durnie *et al.*[20] verificaram que a análise harmônica fornece resultados comparativos aos da resistência à polarização linear para diversas condições de corrosão por CO<sub>2</sub>. Além disso, observou-se que as medidas de correntes harmônicas são independentes dos fatores cinéticos associados à contenção das taxas de corrosão pela adsorção de inibidores e fases de hidrocarbonetos. A maior vantagem da técnica de análise harmônica foi a obtenção simultânea das inclinações de Tafel, eliminando a aproximação imposta pelo uso de valores já conhecidos na resistência à polarização linear. Verificou-se que a análise harmônica é uma técnica relativamente rápida, dependendo da frequência escolhida para as medidas.

Como descrito até agora, os testes típicos de laboratório são realizados normalmente em condições estáticas, durando em torno de 1 a 3 dias, ou em condições dinâmicas, mas com período de tempo muito curto de imersão. Mora-Mendoza e Turgoose[21] realizaram os seus estudos para longos tempos de imersão (até 17 dias), com e sem inibidores, em soluções de 3% NaCl, contendo CO<sub>2</sub> e com valores de pH 3,8 e 5,5. O ECR foi utilizado para os experimentos eletroquímicos, usando como material de análise o aço comum, sendo a velocidade de rotação igual a 1000 rpm. As medidas de resistência à polarização foram realizadas variando-se o potencial em  $\pm 10$  mV em relação ao potencial de corrosão, com velocidade de varredura de 1 mV/s.

Mora-Mendoza e Turgoose[21] observaram que, para pH 3,8, sob regime turbulento, ocorre a formação de filmes protetores (FeCO<sub>3</sub>) em curtos períodos de tempo. E conforme o tempo de exposição é aumentado, a taxa de corrosão sempre aumenta, devido ao aumento da área com resíduos de Fe<sub>3</sub>C. Em pH 5,5, a taxa de corrosão sempre aumenta com o tempo, pelo mesmo efeito já descrito. Concluiu-se também que uma área catódica enorme de concreto parece ter um impacto mais importante no comportamento eletroquímico do que produtos de carbonato mal formados.

Em outro trabalho, Wu *et al.*[28] focaram a caracterização do filme formado sobre o aço N80 em meio com CaCl<sub>2</sub> e NaHCO<sub>3</sub>, com borbulhamento de CO<sub>2</sub> e com fluxo turbulento. Após 72 h, a 80 °C e 0,5 MPa de CO<sub>2</sub>, observou-se a formação de filme livre de trincas, com estrutura laminar e sem falha significativa entre o substrato metálico e o filme formado. A proporção encontrada dos elementos Fe, C e O foi de 1:1:3, sendo a o filme composto principalmente pelo carbonato complexo (Fe, Ca)CO<sub>3</sub>. O FeCO<sub>3</sub> formado nas condições descritas não apresentou estabilidade, sendo esta característica atribuída ao carbonato complexo e ao tempo de exposição.

O efeito da existência de uma fase de hidrocarboneto no fluxo do fluido corrosivo (água do mar sintética saturada com  $\text{CO}_2$ ) foi verificado por Heuer e Stubbins[34]. Os testes foram realizados em uma tubulação (aço de baixo carbono – 1018), sob fluxo e em circuito fechado, com temperaturas que variaram de 40 a 90 °C e pressões parciais de  $\text{CO}_2$  entre 0,27 e 0,79 MPa. As taxas de corrosão foram obtidas através de RE e a superfície das amostras foi analisada via microscopia eletrônica de varredura e raios X. Foram observados três comportamentos distintos: a formação de filmes de corrosão, superfícies de aço completamente expostas (com  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) e estruturas cristalinas ( $\text{FeCO}_3$  ou sais provenientes da água sintética). O parâmetro que mais afetou o comportamento da corrosão foi o fluxo. As espessuras dos filmes de corrosão decresceram com o aumento da turbulência, como resultado do crescimento retardado do filme. Além disso, os filmes com defeitos deram lugar a filmes rugosos, provavelmente pela remoção dos primeiros, facilitando o transporte das espécies reagentes à superfície metálica.

Tan *et al.*[35] também avaliaram o fluxo bifásico (água do mar + hidrocarboneto) na corrosão por  $\text{CO}_2$ . Neste trabalho, as duas fases permaneceram emulsificadas através de agitação, a qual também provocava fluxo sobre o eletrodo de trabalho (aço UNS G10350). Antes de serem realizadas as análises eletroquímicas (OCP, ruído eletroquímico, corrente galvânica, RPL), as amostras foram expostas ao fluido a 70 °C, durante aproximadamente 39 dias. Como resultado, observou-se que a presença de um óleo viscoso em misturas multifásicas pode provocar a sua interação com o filme protetor, resultando num aumento significativo da proteção.

#### **4.2 Estudo da erosão-corrosão por $\text{CO}_2$**

Visando o estudo da corrosão por  $\text{CO}_2$  em fluxo bifásico (sólido-líquido), Nesic e Lunde[29] estudaram o fluxo em tubulação do aço ASTM A537. O monitoramento foi realizado através de técnicas para medição de perda de massa e de espessura. Foi observado que são alcançadas as condições favoráveis para a precipitação do  $\text{FeCO}_3$  quando se excede a solubilidade do  $\text{Fe}^{2+}$ . Em temperaturas ambientes (20 °C) e valores de pH entre 5,1 e 6,8, houve dificuldade na formação de filmes de  $\text{FeCO}_3$  totalmente protetores em condições de fluxo, mesmo com supersaturação de  $\text{Fe}^{2+}$ . Em valores de pH mais elevados, houve a precipitação do carbonato, porém pouco protetor, reforçando a idéia da fragilidade do filme de  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Em temperaturas elevadas (>80 °C) os filmes protetores são formados mais facilmente quando alcança-se, ou se excede, a saturação do  $\text{Fe}^{2+}$ . Nesta condição, os filmes se apresentaram bastante robustos e resistentes a condições severas de fluxo. Verificou-se que

grande flutuação nas tensões de cisalhamento causada pelo fluxo bifásico causou maior dano a estes filmes, quando feita a comparação com o fluxo monofásico, sendo observado maior ataque na parte superior dos tubos. Comprovou-se que o filme de carvão de ferro, inevitavelmente presente, aumenta a taxa de corrosão. Entretanto, é muito susceptível às condições de fluxo, podendo ser erodido. O fluxo bifásico causou uma erosão rápida da camada de  $\text{Fe}_3\text{C}$  no topo do tubo, diminuindo a taxa de corrosão neste local.

Outro estudo referente a este item foi realizado por Shadley *et al.*[5], o qual teve como objetivo estabelecer a velocidade limiar, a partir da qual a erosão-corrosão ocorre em um cotovelo de aço carbono em meio (solução 3 % NaCl) com areia (diâmetro médio = 155  $\mu\text{m}$ ) e saturado com  $\text{CO}_2$  (pH da solução entre 5 e 6). As velocidades de fluxo variaram de 0,61 a 5,2 m/s e a temperatura dos experimentos foi mantida em 93 °C. Nos testes, a formação das camadas de  $\text{FeCO}_3$  foi acompanhada com medidas de resistência à polarização linear, por aproximadamente 96 h. Após os testes, foram observados três comportamentos distintos:

- Para baixos valores de erosividade, formou-se uma camada de  $\text{FeCO}_3$  contínua e protetora, e a taxa de corrosão foi baixa.
- Para altos valores, as camadas de  $\text{FeCO}_3$  foram impedidas de se formar e a taxa de corrosão uniforme foi alta.
- Para valores intermediários, as camadas de  $\text{FeCO}_3$  foram formadas em toda a superfície metálica, exceto em pontos onde houve o impacto com as partículas sólidas, resultando em pites profundos.

## CAPÍTULO 5

### - MATERIAIS E MÉTODOS DE ANÁLISE -

“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam”.

(George Bernard Shaw)

## 5. Materiais e Métodos de Análise

### 5.1 Variáveis

Objetivando o estudo do comportamento eletroquímico do aço carbono em meio com bicarbonato de sódio e dióxido de carbono gasoso, tanto em relação à corrosão, quanto à erosão-corrosão, foram selecionadas as seguintes variáveis: tempo de exposição ao meio antes do experimento (0, 1, 2 e 5 h), velocidade de rotação do ECR (0, 400 e 800 rpm) e fluxos monofásico (líquido) e bifásico (líquido + sólido).

### 5.2 Eletrodos

Os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, conforme figura abaixo.



Figura 19: Célula eletroquímica utilizada nas análises.

Para eletrodo de trabalho foram confeccionados cilindros em aço carbono tipo AISI 1020, os quais possuíam 12 mm de diâmetro e 8 mm de altura, totalizando uma área geométrica, exposta aos processos eletroquímicos, de 3,014 cm<sup>2</sup> (Figura 20). Para cada bateria de análises utilizou-se um corpo de prova diferente, ou seja, não foram repetidos corpos de



prova. Optou-se por este procedimento devido à possibilidade de mudança de área superficial com o polimento mecânico, ou o ataque químico do material através da limpeza química.



Figura 20: Corpos de prova utilizados nas análises.

Considerou-se, como uma das premissas deste trabalho, que a rugosidade superficial das amostras é constante, uma vez que todas sofreram retificação simultânea durante a confecção. Antes de serem submetidas às análises, a superfície metálica foi limpa com fibra sintética abrasiva, para remoção de algum óxido que estivesse na superfície, e desengraxada com acetona por, no mínimo, 2 minutos.

Os cilindros em aço carbono foram analisados sob rotação com auxílio de um sistema de eletrodo rotatório da marca Perkin Elmer, modelo 636. As taxas de rotação escolhidas foram: 0, 400 e 800 rpm, esta última determinada pela necessidade de suspender o material sólido com a rotação do eletrodo, quando da análise de fluxo bifásico.

O eletrodo de referência utilizado foi o Ag/AgCl (KCl saturado) – 199 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio –, encamisado para evitar contaminação e/ou danos ao eletrodo, e como eletrodo auxiliar optou-se por uma espiral de platina. A configuração do eletrodo auxiliar foi escolhida de forma a não impedir a movimentação das partículas sólidas na superfície do eletrodo de trabalho, quando do estudo do fluxo bifásico.

### 5.3 Eletrólito

Uma solução de bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ) 0,5 M, saturada com  $\text{CO}_2$ , foi utilizada como meio de análise (eletrólito), de acordo com as condições utilizadas por Videm e Koren[25]. A solução foi feita com água deionizada e utilizando-se reagente analítico da

marca Synth, com mínimo de pureza de 99,7 %. O  $\text{CO}_2$  gasoso foi fornecido pela Air Products, com 99,9 % de pureza. Para a obtenção da condição de análise, a solução foi deaerada com borbulhamento de  $\text{CO}_2$  por no mínimo 30 minutos. Durante os períodos de exposição antecedentes às análises, continuou-se com o borbulhamento, o qual foi cessado somente durante os experimentos, mantendo-se uma atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre o eletrólito ( $P_{\text{co}_2} = 1 \text{ atm}$ ). As condições do eletrólito foram acompanhadas durante todas estas etapas através do monitoramento da temperatura, do pH e da concentração de oxigênio ( $[\text{O}_2]$ ). Estas variáveis foram obtidas com o uso do pHmetro WTW, modelo 330i, e do oxímetro da Digimed, modelo DM4.

Para o estudo do fluxo bifásico, adicionou-se alumina ao eletrólito, com granulometria média de  $92,29 \mu\text{m}$  (conforme distribuição representada na Figura 21), na concentração de aproximadamente  $50 \text{ g/l}$ . Durante o tempo de exposição antecedente às análises, a alumina foi suspensa pela rotação do eletrodo, com auxílio do borbulhamento de  $\text{CO}_2$ . Porém, durante os experimentos foi mantida somente a suspensão pela rotação do eletrodo de trabalho.

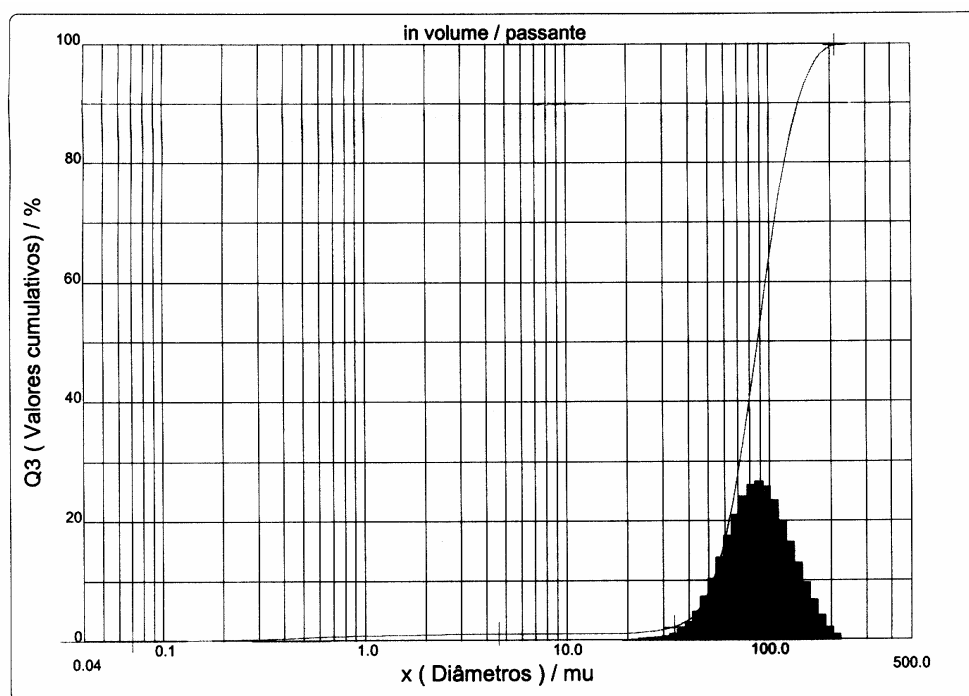


Figura 21: Distribuição granulométrica da alumina utilizada nos experimentos de fluxo bifásico.

### 5.4 Técnicas de análise

As análises foram baseadas nas seguintes técnicas eletroquímicas:

- Potencial de Circuito Aberto (OCP), conforme norma ASTM G 59 – 97[12].
- Resistência à Polarização Linear (RPL), em intervalo suficiente para identificação comportamento linear em torno do  $E_{\text{corr}}$  e com velocidade de varredura mínima para garantir o equilíbrio das reações.
- Polarização Catódica, em intervalo suficiente para detectar comportamento linear referente ao controle por transferência de massa e com velocidade de varredura mínima para garantir o equilíbrio das reações.
- Polarização Anódica, em intervalo suficiente para detectar o pico de passivação do sistema e com velocidade de varredura suficiente para não deslocar demasiadamente as reações do equilíbrio.

Os testes foram realizados através do equipamento Voltalab PGZ100, com auxílio do software VoltaMaster4, da Radiometer Analytical. As seqüências utilizadas nas análises foram:

a) Para análise do aço carbono sem tempo de exposição:

- OCP: 55 minutos[12]
- Cronoamperometria: 1 minuto a -15 mV em relação ao  $E_{\text{livre}}$
- RPL: de -20 mV a 20 mV em relação ao  $E_{\text{livre}}$ [13]  
velocidade de varredura = 0,2 mV/s
- Cronoamperometria: 1 minuto a -15 mV em relação ao  $E_{\text{livre}}$
- Polarização catódica:  
varredura catódica: -690 mV a -1350 mV em  
relação ao eletrodo de referência  
velocidade de varredura = 0,1 mV/s
- Polarização anódica:  
-800 mV a 200 mV em relação ao eletrodo de  
referência  
velocidade de varredura = 1 mV/s

b) Para análise do aço carbono com tempo de exposição:

- OCP: 55 minutos[12]
- RPL: de -20 mV a 20 mV em relação ao  $E_{\text{livre}}$ [13]  
velocidade de varredura = 0,2 mV/s

- Polarização anódica:

-800 mV a 200 mV em relação ao eletrodo de referência

velocidade de varredura = 1 mV/s

## CAPÍTULO 6

### - RESULTADOS E DISCUSSÃO -

“A verdadeira medida de um homem não é como ele se comporta em momentos de conforto e conveniência, mas como ele se mantém em tempos de controvérsia e desafio”.

(Martin Luther King)

## 6. Resultados e Discussão

As condições de preparo da solução e em que as análises foram realizadas encontram-se na Tabela 4. Quatro etapas foram monitoradas: antes da deaeração (solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M sem deaeração), após deaeração (solução após mínimo de 30 minutos de deaeração com  $\text{CO}_2$ ), após exposição (solução após tempo de imersão do eletrodo de trabalho – 1 a 5 h, com borbulhamento de  $\text{CO}_2$ ) e após experimento (solução após a seqüência de análises eletroquímicas).

Tabela 4: Condições de análise: valores médios de temperatura (T), pH e concentração de  $\text{O}_2$  ( $[\text{O}_2]$ ) no seio na solução.

	antes da desaeração	após desaeração	após exposição	após experimento
T (°C)	21,3	20,9	22,4	22,3
pH	8,17	7,29	7,28	7,27
$[\text{O}_2]$ (ppm)	6,4	0,3	0,2	0,1

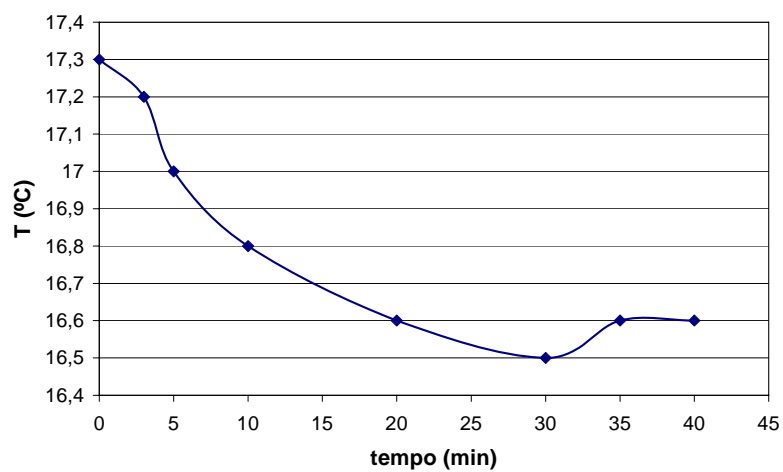
Os valores de pH referentes a solução de  $\text{NaHCO}_3$  0,5 – com e sem  $\text{CO}_2$  – estão de acordo com os valores publicados por Videm e Koren[25]. Porém, estes valores são referentes ao seio da solução e não representam o pH na interface solução/metal. Nesta região, como explicado por Crolet *et al.*[30], ocorre acidificação do meio, não podendo se desprezar a ação do  $\text{H}^+$ .

Não foi possível obter a concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido em ppb, uma vez que o equipamento disponível não possuía precisão suficiente. Assim, os valores de 0,0 ppm não significam necessariamente que não há  $\text{O}_2$  dissolvido. Portanto, existe a possibilidade que o sistema esteja exposto à redução do  $\text{O}_2$ , mesmo que sua interferência não seja significativa. Em um trabalho desenvolvido com Cu em meio com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,4 M verificou-se que corrente limite envolvida foi baixa ( $4 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ ), podendo ser desprezada. A inclinação catódica de Tafel encontrada para a redução do  $\text{O}_2$  foi de 150 mV/década.

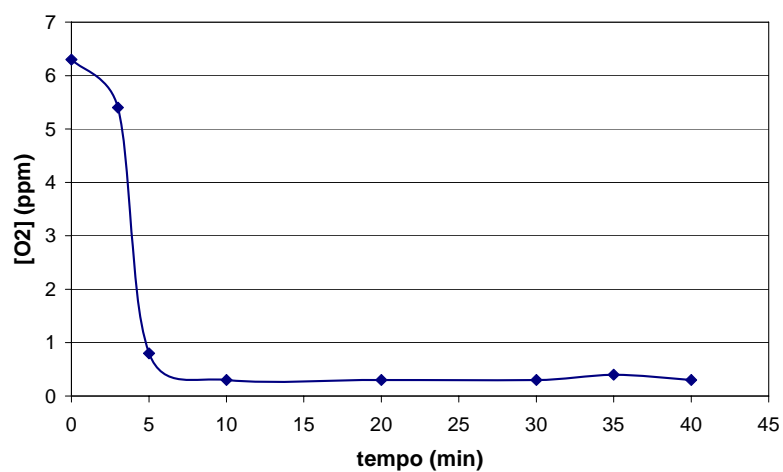
Em relação ao tempo mínimo de borbulhamento do  $\text{CO}_2$ , visando a deaeração da solução, realizou-se um teste monitorando-se  $[\text{O}_2]$ , pH e T em relação ao tempo. O resultado encontra-se na Tabela 5, o qual está representado no Gráfico 1. A partir deste é possível verificar que não existe ganho significativo de deaeração após 10 minutos de borbulhamento de  $\text{CO}_2$ . Assim, optou-se em realizar este procedimento em 30 minutos, de modo a garantir que, além da deaeração, a solução estivesse saturada com este gás. Este mesmo teste foi realizado com nitrogênio gasoso, não apresentando diferença em relação à concentração final de oxigênio dissolvido.

Tabela 5: Teste de deaeração da solução de  $\text{NaHCO}_3$  com  $\text{CO}_2$  a 1 atm.

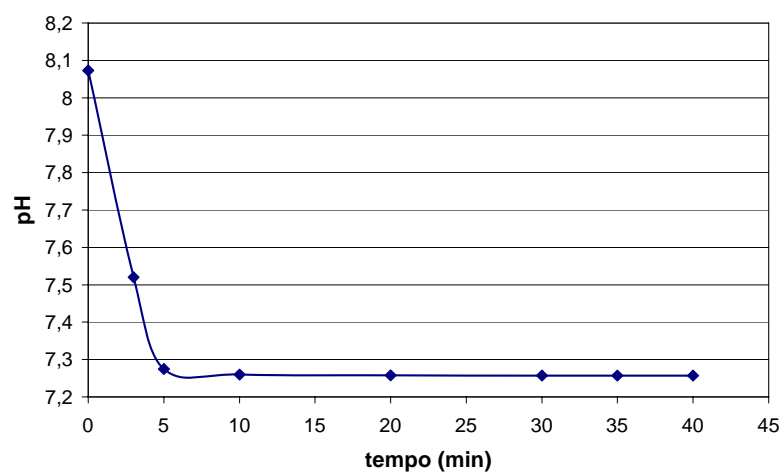
tempo (min)	$[\text{O}_2]$ (ppm)	pH	T ( $^{\circ}\text{C}$ )
0	6,3	8,073	17,3
3	5,4	7,52	17,2
5	0,8	7,275	17
10	0,3	7,26	16,8
20	0,3	7,258	16,6
30	0,3	7,257	16,5
35	0,4	7,257	16,6
40	0,3	7,257	16,6



(a)



(b)



(c)

Gráfico 1: Teste de deaeração da solução. (a) Monitoramento da temperatura. (b) Monitoramento da concentração de  $\text{O}_2$  dissolvido. (c) Monitoramento do pH.



Com o objetivo de avaliar a influência do tempo de exposição e do fluxo na corrosão e erosão-corrosão por CO<sub>2</sub> do aço carbono AISI 1020, foram utilizadas as seguintes técnicas eletroquímicas:

- Potencial de Circuito Aberto: para a obtenção do Potencial de Corrosão ( $E_{\text{corr}}$ );
- Resistência a Polarização Linear: para avaliação da capacidade isolante do filme de corrosão formado sobre a superfície metálica a partir do valor de  $R_p$ ;
- Polarização catódica: para obtenção da inclinação catódica de Tafel ( $\beta_c$ ), objetivando-se o cálculo da taxa de corrosão;
- Polarização anódica: para análise da carga necessária para passivação do material metálico, através de  $i_{\text{pico}}$ ,  $E_{\text{pico}}$  e  $q_{1/2}$ .

A partir dos valores de  $R_p$  e  $\beta_c$  foram obtidos os valores de  $i_{\text{corr}}$  através da Equação 12, considerando-se o valor de  $\beta_a = 40$  mV/década para a dissolução do Fe a Fe<sup>2+</sup> [22][33].

A seguir estão exemplificadas as curvas obtidas através de análises eletroquímicas. As análises foram realizadas para tempos de imersão iguais a 0, 1, 2 e 5 horas e nas seguintes rotações: 0, 400 e 800 rpm, resultando em 12 análises – além da condição de 1 hora de imersão e 800 rpm, com abrasivo, somando-se mais 4 análises.

Todos os experimentos foram repetidos ao menos uma vez, de forma a obter resultados mais confiáveis. Nas análises dos resultados, foram sempre utilizadas duas curvas com comportamentos semelhantes.

A polarização catódica foi realizada somente para as condições sem tempo de imersão antes das análises, ou seja, para o metal livre de filme de corrosão.

Os valores de potencial de corrosão foram obtidos pelo valor médio de potencial nos últimos 5 minutos do experimento de potencial de circuito aberto (Gráfico 2).

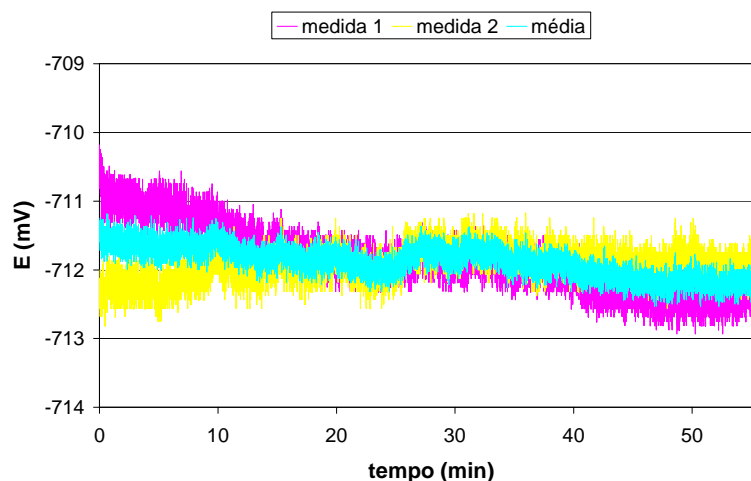


Gráfico 2: Exemplo de curva obtida por Potencial de Circuito Aberto. Condição: sem tempo de imersão e 400 rpm de rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

Os valores de resistência a polarização foram calculados a partir da regressão linear da curva de RPL (Gráfico 3), com auxílio do Software Origin 6.1, utilizando-se uma variação de  $\pm 8 \text{ mV}$  em relação a  $E_{\text{corr}}$ .

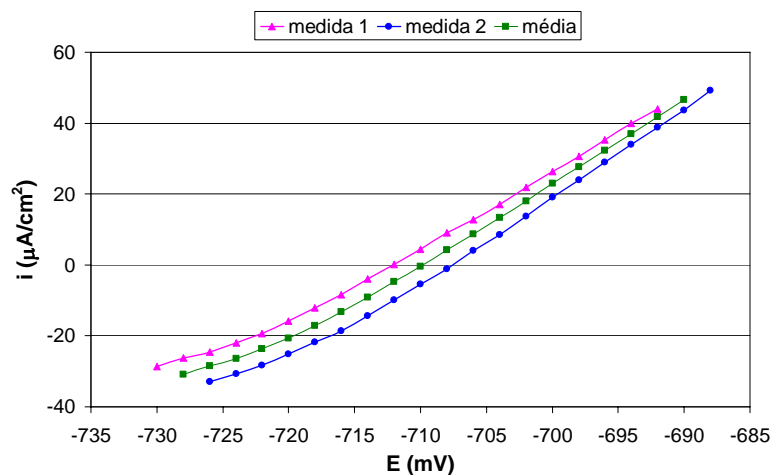


Gráfico 3: Exemplo de curva obtida por Resistência a Polarização Linear. Condição: 5 horas de imersão e sem rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

As inclinações catódicas de Tafel foram obtidas através do tratamento das curvas exemplificadas pelo Gráfico 4, plotando  $\log(i)$  versus  $E$  (Gráfico 5). Toda a metodologia será descrita a seguir no item 6.5.

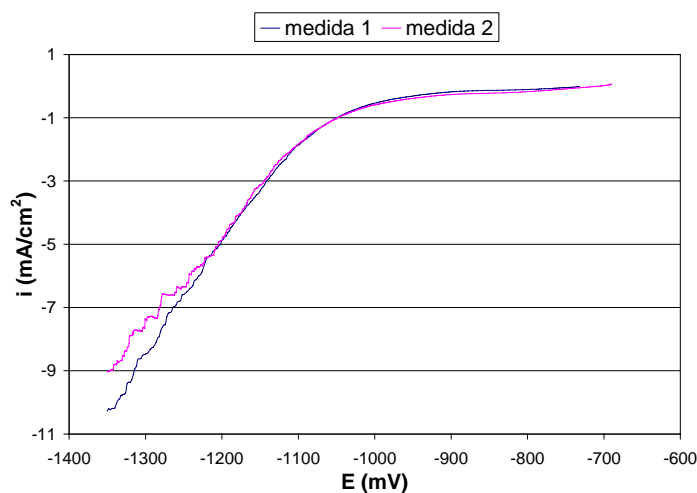


Gráfico 4: Exemplo de curva obtida por Polarização Catódica. Condição: sem tempo de imersão e sem rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em CO<sub>2</sub> sobre a solução.

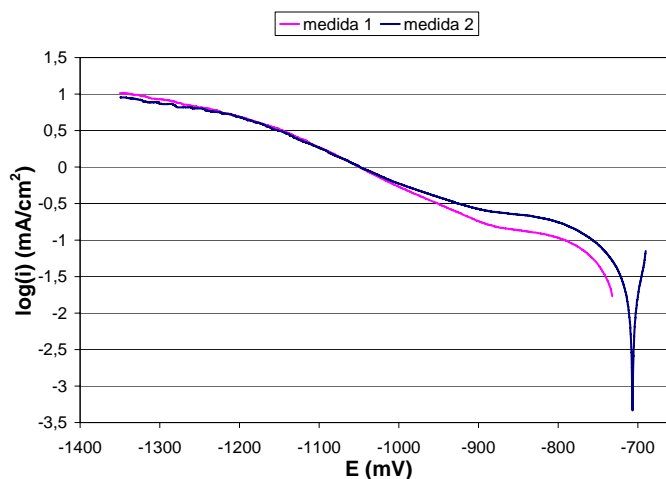


Gráfico 5: Exemplo de curva tratada para obtenção das inclinações de Tafel. Condição: sem tempo de imersão e sem rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em CO<sub>2</sub> sobre a solução.

Os valores de densidade de corrente e potencial referentes ao pico de passivação foram adquiridos pelas curvas de polarização anódica (Gráfico 6). A densidade de carga envolvida no processo de passivação e avaliada neste trabalho (meio pico), foi obtida através da integração ( $A_{1/2}$ ) da curva no intervalo  $i = 0$  e  $i_{\text{pico}}$ , com auxílio do software Origin 6.1, e pela equação:

$$\text{Equação 42} \quad q_{1/2} = \frac{A_{1/2}}{v}$$

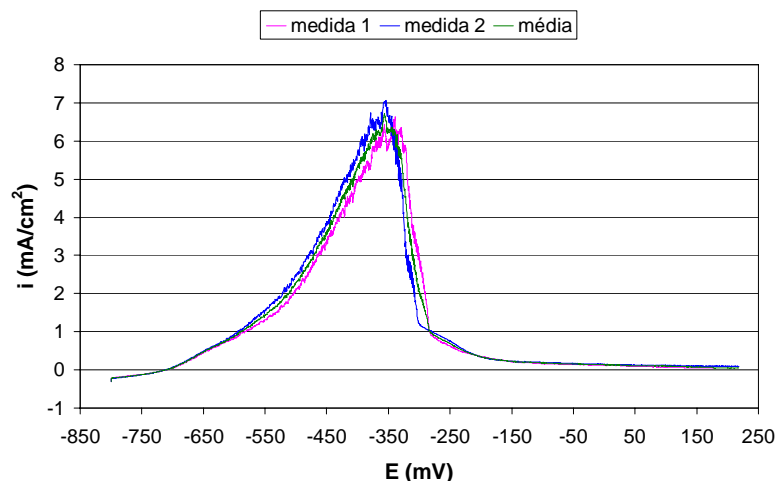


Gráfico 6: Exemplo de curva obtida por Polarização Anódica. Condição: 1 hora de imersão e 400 rpm de rotação do ECR, mantendo-se atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

### 6.1 Mecanismo de corrosão considerado na discussão

As discussões realizadas nos subitens a seguir estão baseadas no suposto mecanismo de corrosão[21][30]:

- 1) Considerando imersão do eletrodo de trabalho em meio sem íons  $\text{Fe}^{2+}$ , a dissolução do ferro contido na fase ferrita do aço pode levar a exposição da matriz de carvão.
- 2) Uma vez a matriz exposta, é possível que ocorra acidificação localizada na superfície metálica, catalisando o processo corrosivo.
- 3) Quando é atingida a supersaturação do eletrólito com  $\text{Fe}^{2+}$ , provavelmente o filme de carbonato de ferro se precipita sobre o metal, levando a diminuição da taxa de corrosão. Porém, considera-se que o filme formado é poroso, não cessando a corrosão totalmente.
- 4) No momento em que o sistema é exposto à variação de potencial através da polarização anódica, supõe-se que os poros do filme de corrosão são selados, resultando na passivação do aço e no bloqueio da corrosão.

### 6.2 Influência do tempo de imersão

Buscando a análise da influência do aumento do tempo de imersão, ou seja, do tempo de exposição do aço carbono ao meio corrosivo, foram avaliadas as seguintes variáveis: potencial de corrosão, resistência à polarização, densidade de corrente e potencial de pico e

densidade de carga envolvida na passivação. Esta análise foi realizada individualmente para cada velocidade de rotação, sem adição de alumina (fase abrasiva). Os resultados estão organizados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, organizados para análise do aumento do tempo de imersão.

$t_{\text{imersão}}$	rotação	$E_{\text{corr}}$	$i_{\text{pico}}$	$E_{\text{pico}}$	$q_{1/2\text{pico}}$	$R_p$	$1/R_p$
hora	rpm	mV	$\text{mA/cm}^2$	mV	$\text{mC/cm}^2$	$\text{ohm.cm}^2$	
0	0	-714	1,03	-406	131	410,95	0,002433
1	0	-704	1,39	-404	191	324,42	0,003082
2	0	-705	1,87	-378	245	336,90	0,002968
5	0	-708	1,96	-372	241	457,98	0,002184
0	400	-715	6,08	-336	835	315,60	0,003169
1	400	-710	6,81	-348	869	215,14	0,004648
2	400	-712	6,21	-340	874	208,96	0,004786
5	400	-709	5,97	-375	717	218,94	0,004567
0	800	-714	7,40	-336	1066	227,75	0,004391
1	800	-712	8,49	-345	1142	154,26	0,006483
2	800	-710	9,22	-335	1221	209,46	0,004774
5	800	-706	8,20	-337	1064	252,22	0,003965

Com o auxílio da tabela acima e do Gráfico 7, verifica-se que, embora a variação do potencial de corrosão seja discreta (menor que 10 mV), existe um deslocamento do  $E_{\text{corr}}$  para valores mais negativos com o aumento do tempo de imersão, considerando-se a condição estática. Supõe-se que, no início da imersão do aço no meio, o ferro contido no aço, na fase ferrita, começa a se dissolver, expondo a matriz de carvão de ferro na superfície. No primeiro instante ocorre uma queda na suscetibilidade à corrosão devido ao aumento da área catódica exposta. Ou seja, é possível que esteja ocorrendo a despolarização do sistema devido as reações catódicas. Após o tempo de indução, micro-pilhas provavelmente são formadas na superfície, provocando a acidificação localizada e o aumento da suscetibilidade à corrosão[21][30].

Com o aumento do fluxo, supõe-se que ocorra uma melhor homogeneização do pH na superfície metálica, diminuindo o efeito da acidificação localizada. Como complemento, o fluxo deve diminuir o acúmulo de carvão na superfície do metal[37]. Conseqüentemente, observa-se diminuição da suscetibilidade a corrosão para as condições dinâmicas.

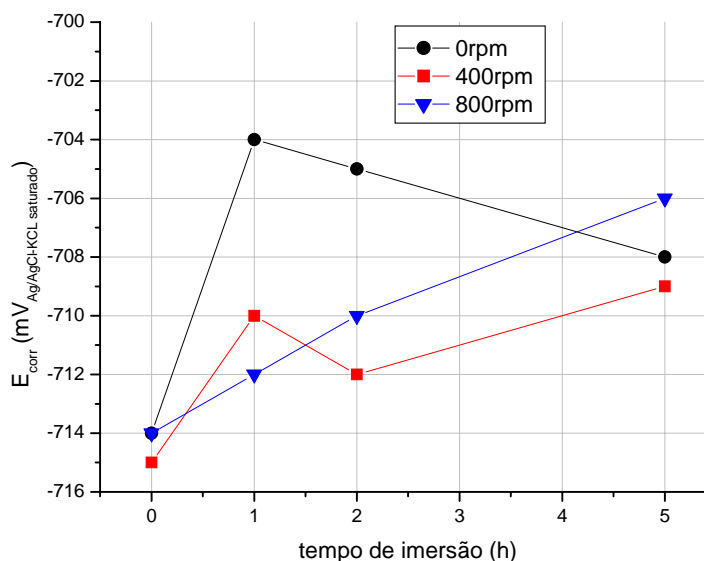


Gráfico 7: Potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), obtido por OCP após 55 minutos, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. Mantida atmosfera rica em  $CO_2$  sobre a solução.

Em relação à resistência à polarização, os valores da Tabela 6 indicam uma queda desta variável na primeira hora de exposição, elevando-se para maiores períodos de imersão. Provavelmente, devido à exposição do aço a um meio sem íon  $Fe^{2+}$ , ocorre inicialmente uma dissolução do ferro (ferrita) com conseqüente exposição da matriz de carbetto e aumento da corrosão devido à acidificação localizada. Somente após a supersaturação do meio há a formação do filme de corrosão sobre metal através de sua precipitação[1], aumentando a resistência fornecida pelo filme de corrosão.

Observa-se também que existe uma queda na resistência à polarização dos filmes formados sob rotação, quando comparados com o filme obtido em condição estática. A resistência do filme formado sem rotação chega a ser 80% maior do que em condições dinâmicas, para tempo de exposição de 5 horas. Supõe-se que a precipitação de carbonato de ferro na superfície metálica seja dificultada com a utilização da rotação, uma vez que foi relatado[24], que existindo este filme, a espessura não influencia diretamente na proteção contra corrosão.

Uma vez que, quanto maior for o valor de  $R_p$ , menor será a taxa de corrosão devido ao isolamento fornecido pelo filme de corrosão formado na superfície metálica, seu comportamento é melhor visualizado em termos de  $1/R_p$  (Gráfico 8). Nota-se que na primeira hora ocorre o aumento da taxa de corrosão e que com o incremento do tempo de imersão esta situação é revertida. Isto é uma evidência de que houve a precipitação do produto de corrosão protetor. Observa-se também que as condições de fluxo levam a uma taxa de corrosão superior a da condição estática, possivelmente tanto pelo aumento do transporte de massa,

dificultando a supersaturação do eletrólito na interface, quanto pela dificuldade do filme formado se manter na superfície do metal.

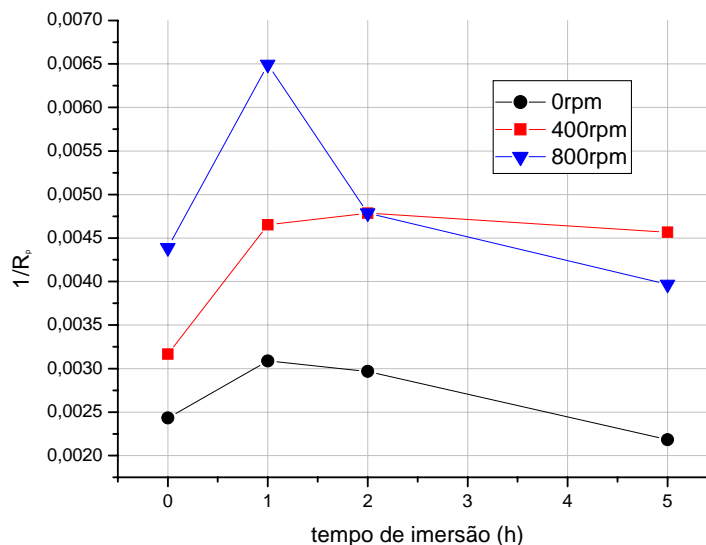


Gráfico 8: Inverso da resistência a polarização ( $1/R_p$ ), diretamente proporcional à taxa de corrosão, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho.

A avaliação do pico anódico de dissolução de Fe a  $\text{Fe}^{2+}$  também é muito importante para análise do processo corrosivo. Abaixo encontram-se as curvas obtidas para as três rotações estudadas.

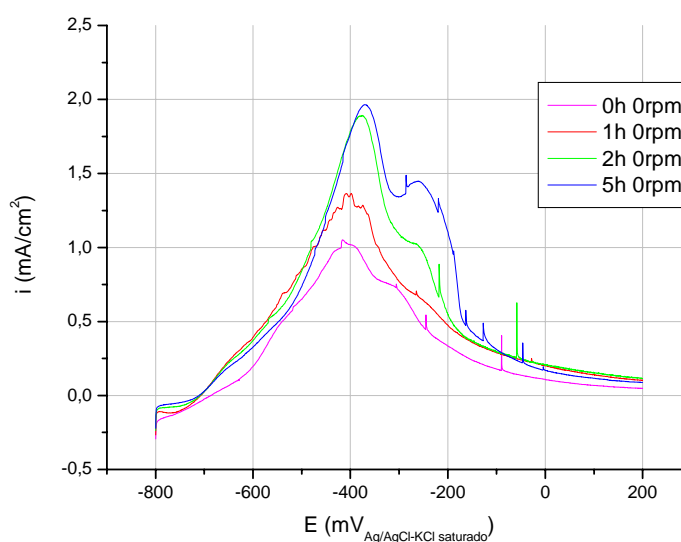


Gráfico 9: Polarização anódica a 0rpm de rotação do ECR. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

Observa-se que para o regime estático (sem rotação) ocorre o aumento deste pico com o incremento do tempo de imersão (Gráfico 9). Este comportamento pode ser resultado do aumento da acidificação localizada com o tempo, dificultando o selamento do filme já formado na superfície metálica. Provavelmente, a passivação só ocorre quando o efeito da acidificação é superado pela supersaturação do meio.

Observa-se também a existência de um segundo pico de dissolução. Provavelmente este pico se refere à oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  que não foi utilizado na formação do carbonato, ocorrendo entre os poros do filme de carbonato e na superfície metálica, conforme descrito na literatura[38].

Este fenômeno já não é identificado com evidência nas curvas onde foi introduzido fluxo (Gráfico 10 e Gráfico 11). Imagina-se que, com o aumento da dissolução do  $\text{Fe}^{2+}$  para o seio da solução devido à adição de fluxo ao sistema, não há a possibilidade de oxidação deste íon por não permanecer na interface solução/metal.

Para os regimes dinâmicos, observa-se que os picos são maiores e praticamente semelhantes.

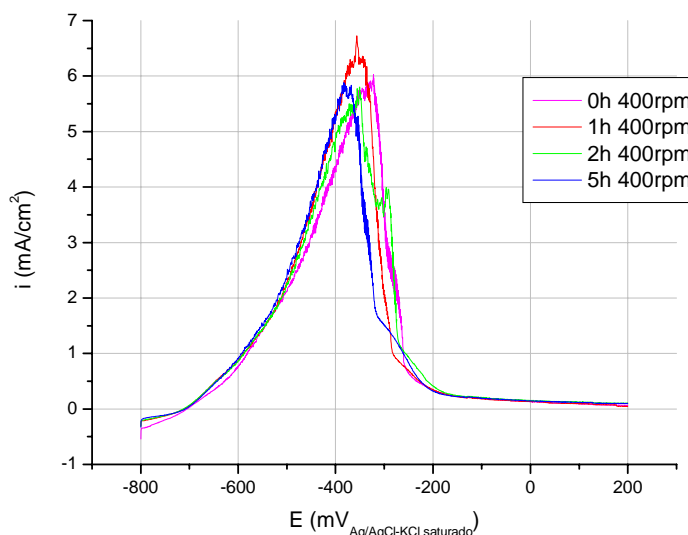


Gráfico 10: Polarização anódica a 400rpm de rotação do ECR. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.



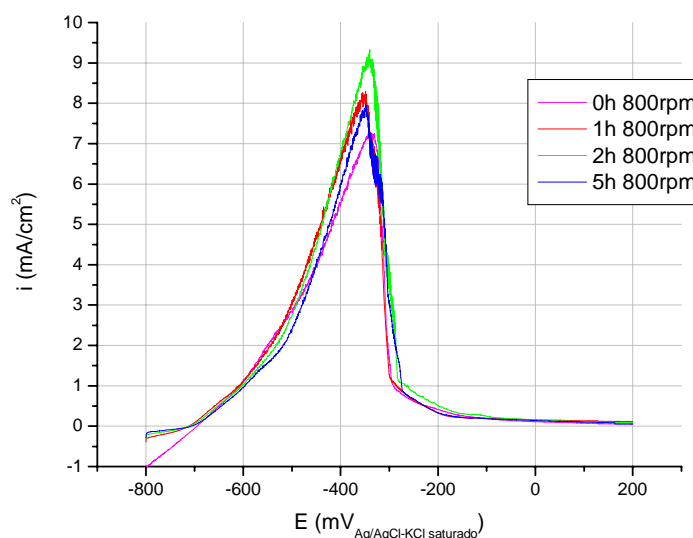


Gráfico 11: Polarização anódica a 800rpm de rotação do ECR. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

Para melhor visualização dos dados fornecidos pelas curvas de polarização, os valores de  $i_{\text{pico}}$ ,  $E_{\text{pico}}$  e  $q_{1/2}$  foram extraídos e colocados em gráficos.

Em relação à densidade de corrente de pico, observa-se na Tabela 6 que seu valor tende a aumentar com o tempo de exposição, para 0 rpm. Para 5 horas de imersão, nota-se que este comportamento inverte-se com o incremento do fluxo. Provavelmente, maiores velocidades de rotação levam a um menor nível de acidificação na interface, resultando na facilidade da passivação do filme de corrosão no momento em que é alcançada a supersaturação.

Sobre o potencial de pico (Gráfico 12), observa-se um deslocamento para valores mais positivos na condição estática, demonstrando que o filme formado com o tempo torna o metal mais resistente a corrosão. Provavelmente o filme de corrosão previamente formado, antes da passivação, seja mais protetor com aumento do tempo de imersão. O mesmo não é verificado com a adição de fluxo.

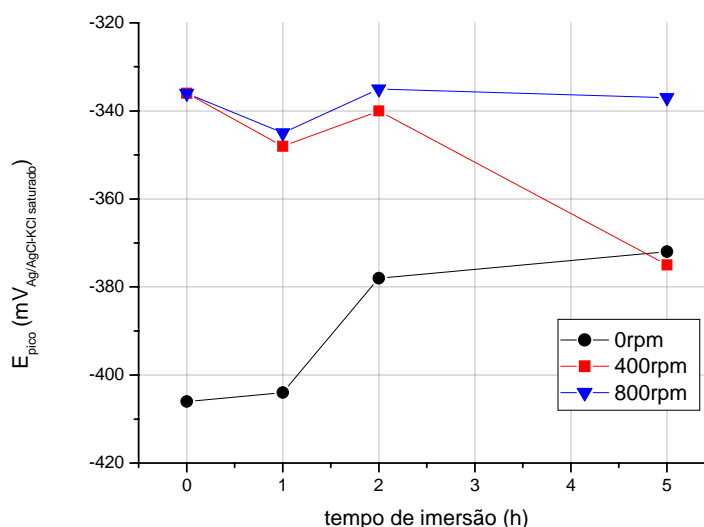


Gráfico 12: Potencial de pico ( $E_{pico}$ ), obtido pela polarização anódica, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho.

Uma forma de se estimar a corrosão de um sistema é o cálculo da carga envolvida na passivação, a qual é proporcional a área sob a curva referente a este processo. Uma vez que em alguns casos foi observado um segundo pico de dissolução, optou-se em avaliar somente a primeira metade do primeiro pico, de forma a nivelar a comparação para o mesmo processo corrosivo. Dessa forma, integrou-se a curva de  $i = 0$  até  $i_{pico}$ , obtendo-se o valor de  $A_{1/2}$ .

O Gráfico 13 demonstra um aumento da carga envolvida na passivação para as primeiras horas de imersão, diminuindo para imersão em tempos maiores (5 horas) e com fluxo. O aumento da densidade de carga se deve provavelmente ao aumento da acidificação localizada com o tempo, dificultando o selamento do filme de corrosão precipitado. Após 5 horas de exposição e com a incidência de fluxo, é possível que a acidificação seja diminuída, facilitando a passivação com alto nível de supersaturação do meio.

Observa-se que o aumento do fluxo dificulta a passivação do filme devido, provavelmente, ao aumento do transporte de massa[25]. Como resultado obtêm-se densidades de carga para as condições de fluxo bem superiores a 0 rpm. Como exemplo, sem tempo de imersão, as densidades de carga utilizadas para passivação a 400 rpm e a 800 rpm foram aproximadamente 6,4 e 8,1 vezes, respectivamente, superiores a obtida para 0 rpm. O valor médio obtido para 0 rpm, sem tempo de imersão, foi de 131 mC/cm<sup>2</sup>, estando em concordância com a literatura[38].

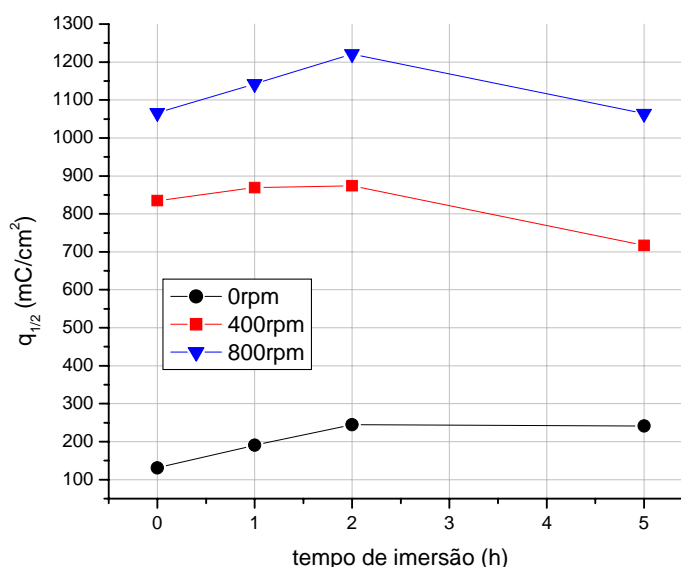


Gráfico 13: Densidade de carga referente a meio pico de passivação (de  $i = 0$  a  $i_{\text{pico}}$ ) em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho.

### 6.3 Influência do fluxo

Como forma de caracterizar o fluxo estudado, calculou-se a partir da Equação 16 a velocidade superficial do fluido na superfície metálica em função da rotação aplicada no eletrodo, a qual foi utilizada para obtenção do número de Reynolds (Equação 15)[14]. A viscosidade cinemática considerada foi a da água a 20 °C, sendo igual a 0,000001 m<sup>2</sup>/s[36]. Os resultados encontram-se na tabela abaixo:

Tabela 7: Valores de U e Re para 400 e 800 rpm.

Rotação (rpm)	400	800
$U_{\text{rotação}}$ (m/s)	0,2512	0,5024
Re	3014,4	6028,8

A partir da Tabela 7, observa-se que, em ambas as condições, o fluxo é totalmente turbulento[14][15][16], estando adequado ao estudo eletroquímico deste sistema. Assim, como em fluxo laminar, o fluxo turbulento totalmente desenvolvido é regular, sendo possível descrevê-lo com equações e prever suas consequências.

A tensão de cisalhamento e o coeficiente de transporte de massa foram calculados para as condições de fluxo através de Equação 23 e Equação 25, respectivamente. Para o valor do

número de Schmidt ( $Sc = \nu/D$ [17]), utilizou-se o coeficiente de difusão do  $H^+$ , conforme proposto por Hara *et al.*[18]. Os resultados encontram-se na Tabela 8, onde é possível observar que o efeito da rotação é muito mais acentuado na tensão de cisalhamento (aumento de aproximadamente 3,3 vezes, com o dobro de rotação) do que na transferência de massa (aumento de 1,6 vez).

Tabela 8: Valores de  $\tau_w$  e  $k$  para 400 e 800 rpm.

Rotação (rpm)	$\tau_w$ (kg/s <sup>2</sup> m)	$k$ (mol/m <sup>2</sup> s)
400	0,45	0,044
800	1,47	0,072

Visando comparar teoricamente os resultados deste trabalho com o fluxo linear em tubulações em campo, fez-se o cálculo da velocidade equivalente em tubos através da Equação 33, a qual correlaciona a tensão de cisalhamento e o coeficiente de transferência de massa nas duas situações[17]. Usando como exemplo uma tubulação lisa com 2 polegadas de diâmetro, os resultados são os seguintes:

Tabela 9: Valores de  $U_{linear}$  para 400 e 800rpm, considerando tubulação lisa de 2" de diâmetro.

Rotação (rpm)	400	800
$U_{linear}$ (m/s)	0,47	0,82

Da mesma forma que para a influência do tempo de imersão, foram estudadas para a verificação da influência do fluxo na corrosão por  $CO_2$  as variáveis: potencial de corrosão, resistência à polarização, densidade de corrente e potencial de pico, além da densidade de carga envolvida na passivação. Os valores encontram-se distribuídos na Tabela 10.

Tabela 10: Resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, organizados para análise do aumento da velocidade de rotação.

$t_{imersão}$	rotação	$E_{corr}$	$i_{pico}$	$E_{pico}$	$q_{1/2pico}$	$R_p$	$1/R_p$
hora	rpm	mV	$mA/cm^2$	mV	$mC/cm^2$	$ohm.cm^2$	
0	0	-714	1,03	-406	131	410,95	0,002433
0	400	-715	6,08	-336	835	315,60	0,003169
0	800	-714	7,40	-336	1066	227,75	0,004391
1	0	-704	1,39	-404	191	324,42	0,003082
1	400	-710	6,81	-348	869	215,14	0,004648
1	800	-712	8,49	-345	1142	154,26	0,006483
2	0	-705	1,87	-378	245	336,90	0,002968
2	400	-712	6,21	-340	874	208,96	0,004786
2	800	-710	9,22	-335	1221	209,46	0,004774
5	0	-708	1,96	-372	241	457,98	0,002184
5	400	-709	5,97	-375	717	218,94	0,004567
5	800	-706	8,20	-337	1064	252,22	0,003965

Em relação à resistência à polarização (Gráfico 14), observa-se uma queda linear do seu valor, quando é adicionado fluxo ao sistema, para tempos de exposição até 1 hora, refletindo os resultados encontrados na literatura[39]. Isto se deve possivelmente ao aumento da transferência de massa ocasionado pelo aumento da velocidade na superfície do metal. Quando maior a transferência de massa, maior é a homogeneização do meio e menor é a concentração de íons na interface metal/solução. Além disso, com o aumento da tensão de cisalhamento, provavelmente parte do filme de corrosão não permanece precipitado sobre a superfície metálica.

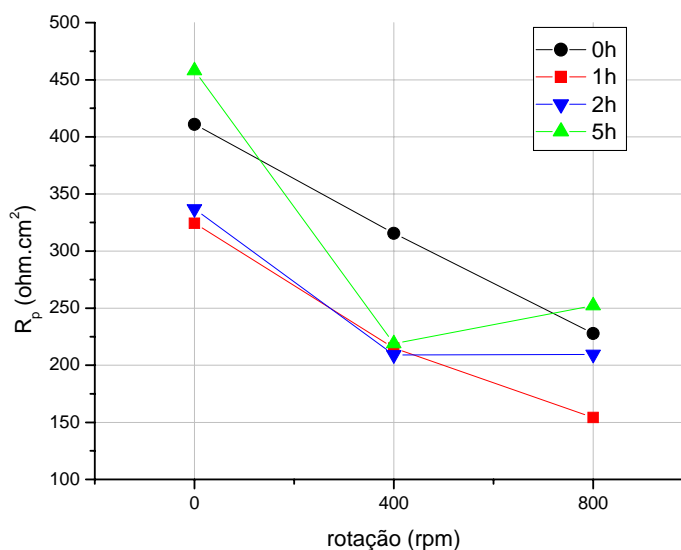


Gráfico 14: Resistência a polarização ( $R_p$ ), obtida por RPL ( $\pm 20$  mV em relação ao  $E_{corr}$ , a 0,2 mV/s), em função da rotação do ECR. Mantido atmosfera rica em  $CO_2$  sobre a solução.

Para exposições de 2 e 5 horas, verifica-se no Gráfico 14 que ocorre uma queda acentuada da resistência à polarização no momento em que o eletrodo é colocado em movimento, permanecendo constante com o aumento da velocidade. Este comportamento leva a suposição de que as características do filme obtido sob fluxo, formado após 2 horas, não sofrem alteração com a variação da velocidade de rotação, como relatado por de Moraes[24] em relação a não interferência da espessura do filme na taxa de corrosão.

Os valores encontrados para a  $R_p$  sob fluxo refletem os resultados publicados por outros pesquisadores[7].

Visando a avaliação da influência do fluxo na passivação do aço carbono, foram obtidas as curvas abaixo (Gráfico 15, Gráfico 16, Gráfico 17 e Gráfico 18).

Nota-se com clareza que para todos os tempos de imersão estudados, o pico referente a passivação da superfície metálica aumenta com a rotação imposta ao eletrodo de trabalho. Este comportamento era esperado, uma vez que o aumento do fluxo deve dificultar a passivação do filme de corrosão pela diluição da solução na interface com o metal.

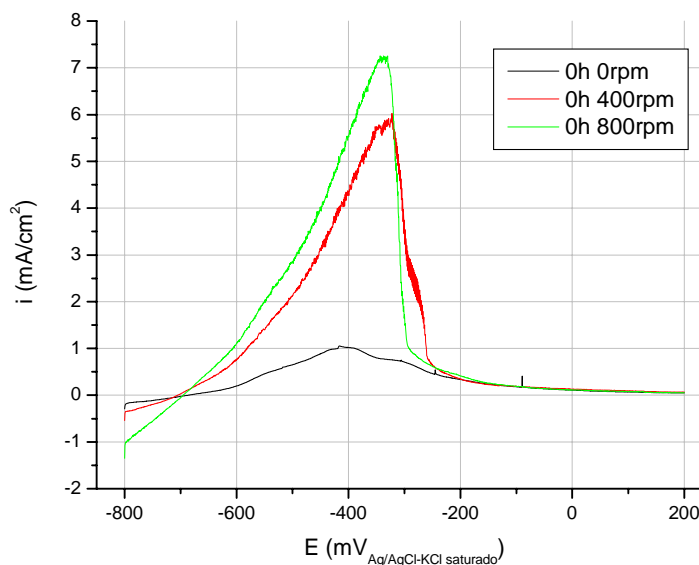


Gráfico 15: Polarização anódica sem tempo inicial de imersão. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

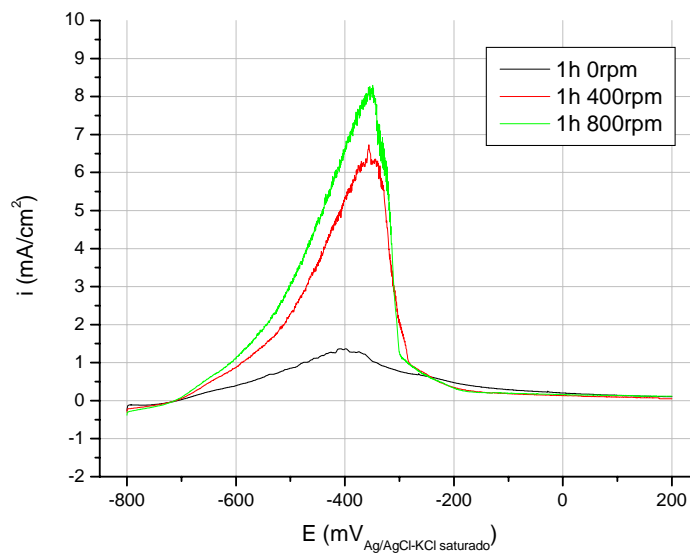


Gráfico 16: Polarização anódica com 1 hora de imersão. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em CO<sub>2</sub> sobre a solução.

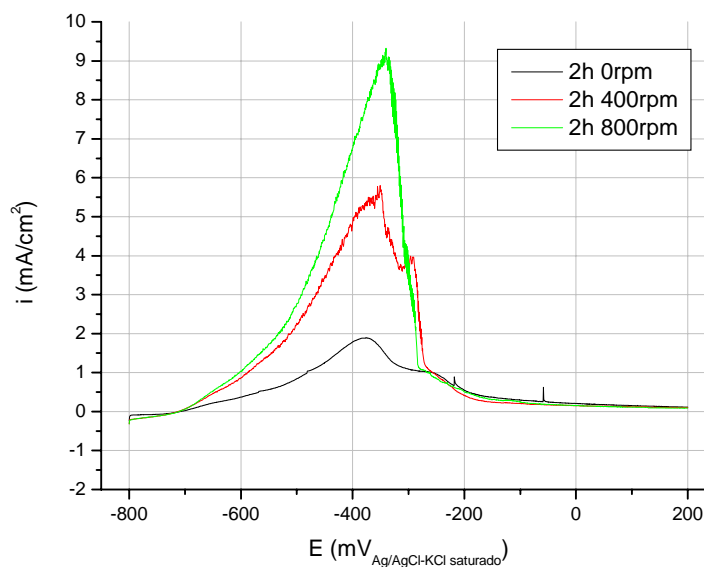


Gráfico 17: Polarização anódica com duas horas de imersão. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em CO<sub>2</sub> sobre a solução.

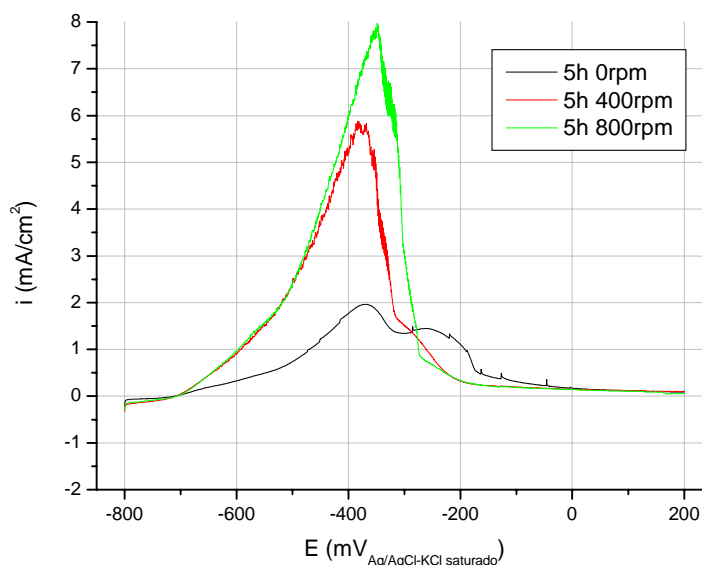


Gráfico 18: Polarização anódica com cinco horas de imersão. -800 a 200mV em relação ao eletrodo de referência, a 1mV/s. Mantido atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

Para melhor avaliação das polarizações anódicas obtidas, foram estudadas as variáveis  $i_{\text{pico}}$ ,  $E_{\text{pico}}$  e  $q_{1/2}$  em função da variação da velocidade de rotação.

Em relação a densidade de corrente de pico (Gráfico 19), é visível o aumento desta variável com o incremento do fluxo na superfície metálica, uma vez que o aumento do fluxo tem como consequência o aumento da transferência de massa. Supõe-se que esta situação leva a diminuição da concentração de íons na superfície do metal, dificultando a passivação. Verifica-se também que, para uma mesma condição de fluxo, as densidades de corrente de pico se encontram na mesma grandeza de valor para todos os tempos de imersão estudados. Este fato leva a conclusão que o efeito do fluxo é significativamente superior ao do tempo de imersão.



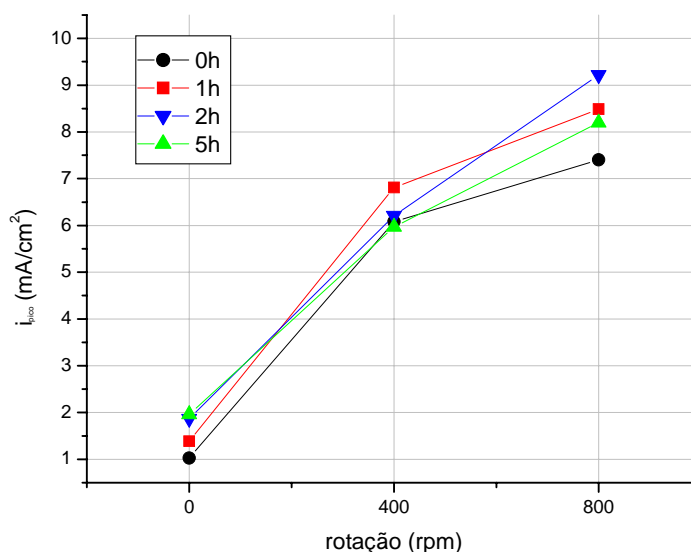


Gráfico 19: Densidade de corrente de pico ( $i_{pico}$ ), obtida pela polarização anódica, em função da rotação do ECR.

Em relação ao potencial de pico, verifica-se que, na maioria dos casos, a mudança de regime de estático para dinâmico leva a um deslocamento desta variável para valores mais positivos, provavelmente pela diminuição da acidificação localizada durante a formação do filme precipitado. O aumento do fluxo não acarreta variação significativa no  $E_{pico}$ .

Buscando quantificar a carga envolvida na passivação da superfície metálica, calculou-se a área correspondente à primeira metade do pico de passivação. Na Tabela 10 nota-se que há um aumento da densidade de carga utilizada na passivação com o aumento da rotação do eletrodo de trabalho, como observado para  $i_{pico}$ .

#### 6.4 Influência de uma segunda fase abrasiva

O estudo da erosão-corrosão por  $CO_2$  foi realizado adicionando-se alumina à solução de  $NaHCO_3$  deaerada e saturada com  $CO_2$ , numa concentração de aproximadamente 50g/l. A condição escolhida para comparação com a o fluxo monofásico foi a de 800rpm de rotação, uma vez que a partir desta velocidade é possível suspender grande parte da alumina em solução somente com a rotação do eletrodo de trabalho.

Tabela 11: Resultados obtidos através de técnicas eletroquímicas, organizados para análise da influência da adição de alumina, a 800 rpm.

t <sub>imersão</sub>	rotação	alumina	E <sub>corr</sub>	i <sub>pico</sub>	E <sub>pico</sub>	q <sub>1/2pico</sub>	R <sub>p</sub>	1/R <sub>p</sub>
hora	rpm		mV	mA/cm <sup>2</sup>	mV	mC/cm <sup>2</sup>	ohm.cm <sup>2</sup>	
0	800	não	-714	7,40	-336	1066	227,75	0,004391
1	800	não	-712	8,49	-345	1142	154,26	0,006483
2	800	não	-710	9,22	-335	1221	209,46	0,004774
5	800	não	-706	8,20	-337	1064	252,22	0,003965
0	800	sim	-712	8,64	-345	1182	141,19	0,007083
1	800	sim	-711	9,72	-336	1318	164,84	0,006066
2	800	sim	-712	10,51	-333	1382	175,67	0,005692
5	800	sim	-712	9,05	-343	1174	205,87	0,004858

Em relação ao E<sub>corr</sub>, observa-se no Gráfico 20 que, enquanto o potencial de corrosão do aço carbono em eletrólito sem abrasivo é deslocado para valores mais positivos com o aumento do tempo, esta variável tende a se tornar estável com a adição da fase sólida. Provavelmente, a alumina causa o desgaste da matriz de carbetto e do filme formado, de forma a deixar a superfície metálica sempre exposta à corrosão.

Além disso, para menores tempos de imersão, o potencial de corrosão para a condição erosiva é mais positivo, tornando o sistema mais nobre. Este fato se deve supostamente a permanência da matriz de carbetto na condição não erosiva, levando a formação de micro-pilhas na superfície metálica.

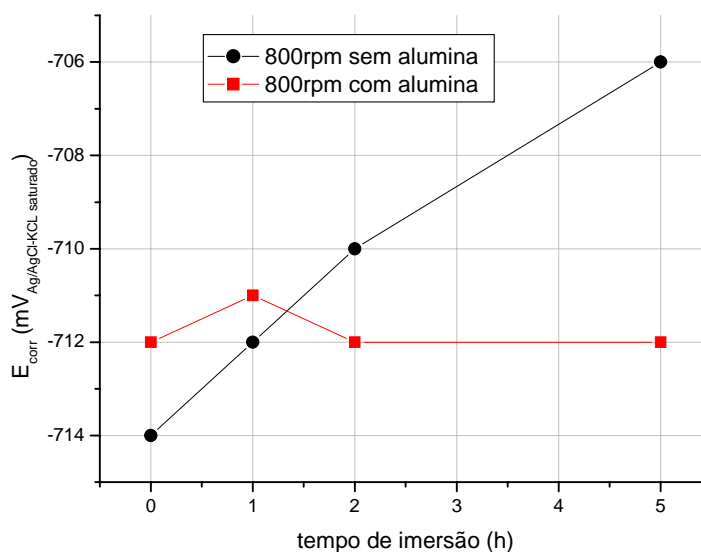


Gráfico 20: Potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>), obtido por OCP após 55 minutos, em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. Mantido atmosfera rica em CO<sub>2</sub> sobre a solução.

Considerando a resistência à polarização (Gráfico 21), verifica-se que seu comportamento nas duas situações, com e sem abrasivo, é semelhante, ou seja, a  $R_p$  aumenta com o incremento do tempo de imersão. Este comportamento pode ser devido à formação de um filme de carbonato de ferro sobre o metal, que inibe parcialmente as reações de corrosão por bloqueio físico.

Porém, para a condição sem abrasivo, inicialmente há uma queda da resistência à polarização, supostamente ocasionada pelo aumento da corrosão devido às micro-pilhas formadas com a existência da matriz de carbetto de ferro. Esta situação deve ser invertida no momento que a supersaturação do meio é alcançada e ocorre a precipitação do filme de carbonato de ferro.

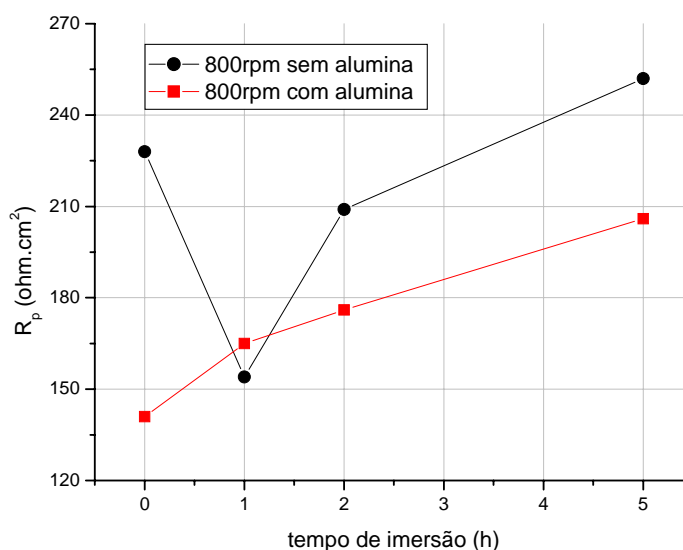


Gráfico 21: Resistência à polarização ( $R_p$ ), obtida por RPL ( $\pm 20$  mV em relação ao  $E_{\text{corr}}$ , a 0,2 mV/s), em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho. Mantido atmosfera rica em  $\text{CO}_2$  sobre a solução.

Verifica-se que a resistência à polarização para a condição sem abrasivo é superior à com abrasivo, demonstrando que o filme formado sob erosão é menos protetor, expondo o metal a uma maior taxa de corrosão. Este comportamento é característico de um filme formado por matriz de carbetto selado superficialmente por carbonato de ferro, o qual não é resistente ao fluxo abrasivo[1].

Ainda no Gráfico 21 nota-se que após 2 horas de imersão, a taxa de aumento da proteção à corrosão é igual nas duas situações. É possível que, após a formação do filme de corrosão na superfície do metal, a queda da corrosão se deva somente à corrosão eletroquímica e que a variação encontrada entre as duas condições seja consequência da ação

abrasiva da alumina. Assim, considera-se que é possível isolar a ação da erosão do processo corrosivo no sistema.

Em relação as polarizações anódicas, assim como para o fluxo monofásico (Gráfico 11), não é possível identificar diferenças significativas nos picos encontrados para o sistema abrasivo (Gráfico 22).

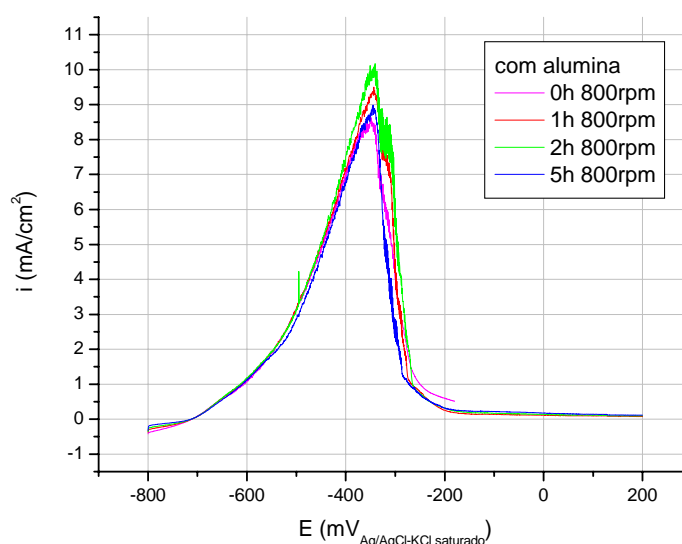


Gráfico 22: Polarização anódica a 800 rpm de rotação do ECR, com alumina. –800 a 200 mV em relação ao eletrodo de referência, a 1 mV/s. Mantido atmosfera rica em CO<sub>2</sub> sobre a solução.

Para melhor avaliação do Gráfico 22, foram analisadas as seguintes variáveis:  $i_{pico}$ ,  $E_{pico}$  e  $q_{1/2}$  (obtido pela área da primeira metade do pico de passivação).

Mantendo-se 800 rpm de rotação, verifica-se na Tabela 11 que para ambas as condições, a densidade de corrente máxima envolvida na passivação aumenta nas primeiras horas de imersão, sofrendo queda após 5 horas. Como já foi descrito anteriormente, este fato provavelmente se deve ao aumento da acidificação na interface com o passar do tempo, até o momento que o nível de supersaturação do meio supera a dificuldade de passivação imposta pela acidificação. Neste instante, ocorre a diminuição da densidade de carga envolvida no processo (Gráfico 23). Nota-se, neste gráfico, o aumento da densidade de carga necessária para a passivação na presença de alumina, em média em 12%, uma vez que esta possivelmente causa a erosão do filme formado.

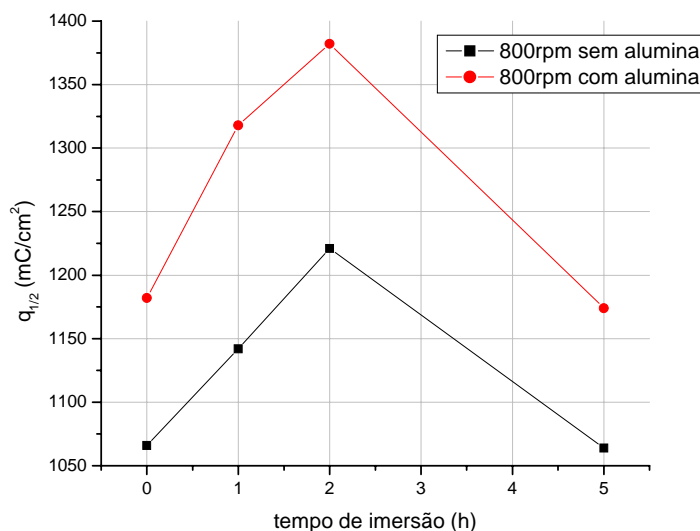


Gráfico 23: Densidade de carga referente a meio pico de passivação (de  $i = 0$  a  $i_{\text{pico}}$ ) em função do tempo de imersão do eletrodo de trabalho.

### 6.5 Obtenção das inclinações de Tafel e das taxas de corrosão

Para a obtenção das inclinações de Tafel verdadeiras, através do apoio de simulação matemática baseada em algoritmos genéticos[10][11], foi necessário obter os seguintes parâmetros experimentais:

- Curvas de polarização catódica, ora em condições estáticas, ora em condições dinâmicas (Gráfico 24).
- pH.
- Potencial de repouso (considerado como de corrosão).
- Corrente necessária para proteção de acordo com a técnica de decaimento dos 100mV.
- Corrente limite.
- Inclinação tipo Tafel da curva experimental.

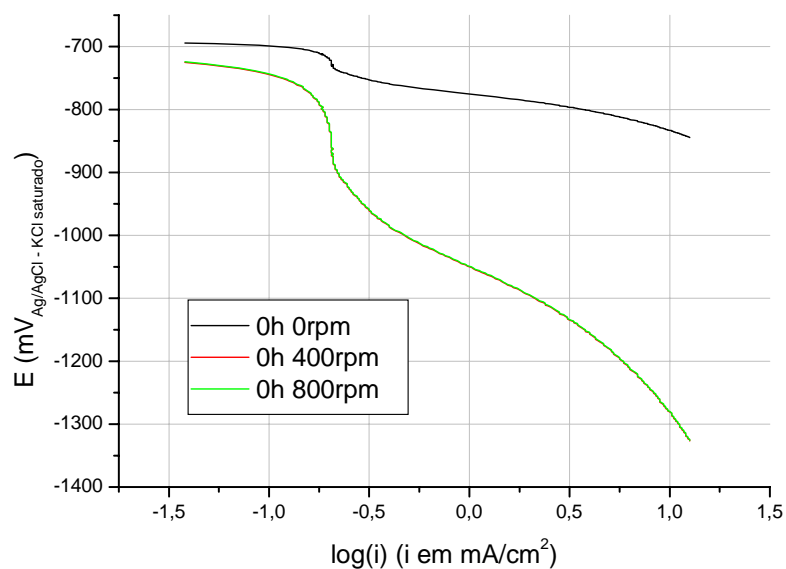


Gráfico 24: Curvas de polarização catódica (E versus log(i)). -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s.

a) Estudo da curva de polarização sem tempo de imersão e sem rotação (0h 0rpm)

Para construir a curva de polarização a 0h e 0rpm, usou-se a figura obtida pelos experimentos de laboratório (Gráfico 25).

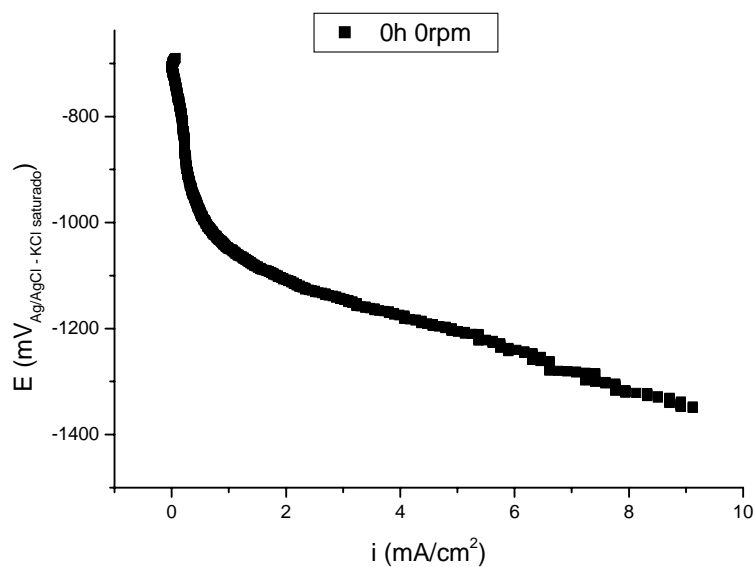


Gráfico 25: Curva de polarização catódica para 0 h e 0 rpm. -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s.

A partir do gráfico acima, obteve-se um valor da corrente de proteção ( $i_p$ ) de  $0,19 \text{ mA/cm}^2$ . Esta corrente foi obtida sabendo-se que o potencial de repouso deste sistema era de  $-715 \text{ mV}$  em relação ao eletrodo de Ag/AgCl saturado. Assim ao acrescentar  $100 \text{ mV}$  no sentido catódico ao potencial de repouso ( $-815 \text{ mV}$  vs Ag/AgCl saturado), obtém-se o valor de corrente acima assinalado.

Obteve-se também, através do Gráfico 26, uma densidade de corrente limite ( $i_{\text{lim}}$ ) de  $0,21 \text{ mA/cm}^2$ . Esta corrente foi obtida sabendo-se que a tendência da curva de polarização catódica para o sistema em análise segue uma tendência sigmoidal (Figura 18). O primeiro patamar do Gráfico 26 mostra o sistema para baixos potenciais onde pode ser calculado a taxa de corrosão a partir da resistência de polarização. Com o potencial de corrosão, seguindo no sentido catódico, tem-se a reação catódica com a região ativacional da reação de redução do  $\text{CO}_2$ . Em seguida, têm-se as condições limites representadas pela região de transporte de massa da reação de redução do  $\text{CO}_2$  e, finalmente, a região onde a curva volta-se a apresentar um aumento de corrente devido à interferência da reação de redução do hidrogênio, originado da água.

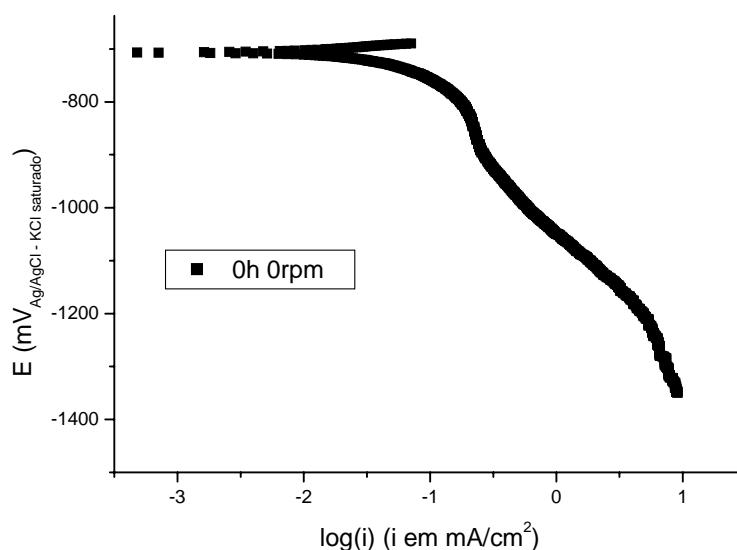


Gráfico 26: Curva de E versus log(i) para 0 h e 0 rpm. Polarização realizada de  $-690 \text{ mV}$  a  $-1350 \text{ mV}$ , velocidade de varredura =  $0,1 \text{ mV/s}$ .

A partir do Gráfico 26 é possível obter o valor de  $i_{\text{lim}}$  através do ponto médio entre as duas tangentes obtidas pela região do potencial de corrosão, com a região da interferência da reação de redução do hidrogênio a partir da água.

Ainda na região de interferência da reação de redução do hidrogênio foi obtido um valor de  $-218 \text{ mV/década}$  para a inclinação tipo Tafel.

É sabido que, a inclinação tipo Tafel da reação de redução do hidrogênio, é próxima de 120 mV/década. Ao verificar a diferença entre o valor obtido com o valor de 120 mV/década, conclui-se que 98 mV/década dessa inclinação refere-se à interferência da região de transporte de massa da redução do CO<sub>2</sub>.

O potencial termodinâmico do eletrodo de hidrogênio obtido foi de -612 mV. Chegou-se a este valor, a partir do pH = 7, através de -59 mV (E = -59mV\*pH) vezes pH. Ao acrescentar os -199 mV, devido ao uso do eletrodo de Ag/AgCl saturado em comparação com o eletrodo padrão de hidrogênio, obtém-se um valor de -612 mV. A inclinação tipo Tafel do hidrogênio foi assumido ser de -120 mV/dec.

O potencial termodinâmico do ferro obtido foi de -755 mV. Para obtenção deste valor, determinou-se o exponencial anódico, através da  $i_p$  e de  $i_{lim}$  (Equação 9). O exponencial anódico apresentou um valor de 0,1. Ao aplicar o logaritmo, obteve-se o sobrepotencial anódico (40 mV), assumindo-se o valor de 40 mV/década para a inclinação de Tafel para o processo anódico. A partir do potencial de corrosão e do sobrepotencial anódico, obteve-se -755 mV para o potencial termodinâmico do ferro.

A partir da  $i_p$  e da  $i_{lim}$  foi possível obter 15 mV para o sobrepotencial por transporte de massa, para a reação de redução do CO<sub>2</sub>, e, conseqüentemente, o valor de 85 mV para o sobrepotencial ativacional para a reação de redução do CO<sub>2</sub> (Equação 43).

$$\eta_m = 15 \log[(i_{lim} - i_p) / i_{lim}]$$

$$100mV = \eta_a + \eta_m$$

Equação 43

Com o sobrepotencial ativacional da redução do CO<sub>2</sub> conhecido, calculou-se o valor de -630 mV para o potencial termodinâmico referente ao eletrodo de CO<sub>2</sub>/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (E<sub>corr</sub> -  $\eta_a$ ).

A partir das condições teóricas definidas, alimentou-se um programa matemático[10][11], com objetivo de determinar as inclinações de Tafel dos processos catódicos (154 mV/década para evolução do hidrogênio e 70 mV/década para redução do CO<sub>2</sub>) e do processo anódico do metal (45 mV/década), conforme pode ser visto na Figura 22.



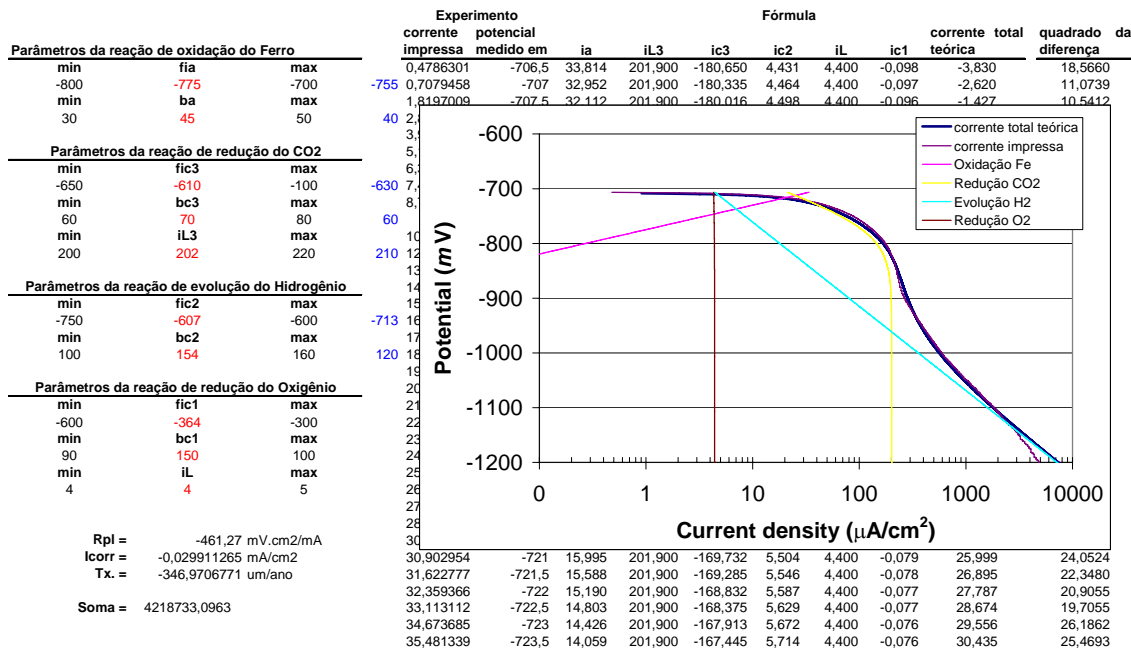


Figura 22: Análise inversa através de algoritmos genéticos[10][11] para o eletrólito em condições estáticas.

Ao alimentar os algoritmos genéticos, usaram-se os seguintes valores:

#### Para o potencial termodinâmico do eletrodo de ferro

Valor mínimo = -800 mV

Valor desejado = -755 mV

Valor máximo = -700 mV

#### Para a inclinação tipo Tafel do eletrodo de ferro

Valor mínimo = 30 mV/década

Valor desejado = 40 mV/década

Valor máximo = 50 mV/década

#### Para o potencial termodinâmico do eletrodo de CO<sub>2</sub>

Valor mínimo = -650 mV

Valor desejado = -630 mV

Valor máximo = -100 mV

#### Para a inclinação tipo Tafel do eletrodo de CO<sub>2</sub>

Valor mínimo = -60 mV/década

Valor desejado = -60 mV/década

Valor máximo = -160 mV/década

#### Para a corrente de corrosão do eletrodo de CO<sub>2</sub>

Valor mínimo = 0,21 mA/cm<sup>2</sup>

Valor desejado =  $0,22 \text{ mA/cm}^2$

Valor máximo =  $0,22 \text{ mA/cm}^2$

**Para o potencial termodinâmico do eletrodo de hidrogênio**

Valor mínimo =  $-750 \text{ mV}$

Valor desejado =  $-713 \text{ mV}$

Valor máximo =  $-600 \text{ mV}$

**Para a inclinação tipo Tafel do eletrodo de hidrogênio**

Valor mínimo =  $-100 \text{ mV/década}$

Valor desejado =  $-120 \text{ mV/década}$

Valor máximo =  $-160 \text{ mV/década}$

**Para a inclinação tipo Tafel do eletrodo de Oxigênio**

Valor mínimo =  $-90 \text{ mV/década}$

Valor desejado =  $-150 \text{ mV/década}$

Valor máximo =  $-100 \text{ mV/década}$

**Para a corrente limite do eletrodo de Oxigênio**

Valor mínimo =  $4 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$

Valor desejado =  $4,5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$

Valor máximo =  $5 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$

Ao usar os valores teóricos conforme acima mencionado no algoritmo genético, verificou-se uma distância entre a curva experimental e a curva teórica. Então decidiu-se por fazer um relaxamento nos intervalos envolvendo a redução do hidrogênio. Também optou-se por fazer um relaxamento no intervalo referente ao potencial termodinâmico da redução do gás carbônico, uma vez que esse parâmetro costuma apresentar valores de potenciais bem mais positivos que o potencial de corrosão.

Ao estabelecer esses relaxamentos, executou-se novamente o algoritmo genético, obtendo uma boa aproximação entre as curvas teóricas e experimentais (Figura 22).

Ao utilizar as inclinações de Tafel (valor médio entre a redução do hidrogênio e a redução do  $\text{CO}_2$ , considerando-se reações competitivas) fornecidas pelo algoritmo genético, juntamente com a resistência de polarização linear ( $461 \text{ ohm/cm}^2$ ), obteve-se o valor de  $30 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$  para a densidade de corrente de corrosão (Equação 13). Conseqüentemente, encontrou-se o valor de  $347 \text{ } \mu\text{m/ano}$  de taxa de corrosão (Equação 14) devido a redução do gás carbônico em condições estáticas do eletrólito.

## b) Estudo da curva de polarização a 0h e 400 rpm/800 rpm

Pelo fato das curvas experimentais obtidas a 400 e a 800 rpm, apresentarem comportamentos semelhantes, decidiu-se trabalhar somente com uma dessas curvas na comparação com a condição sem rotação, escolhendo-se a de 800 rpm.

Para construir a curva de polarização a 0 h e 800 rpm, usou-se a figura obtida pelos experimentos de laboratório (Gráfico 27).

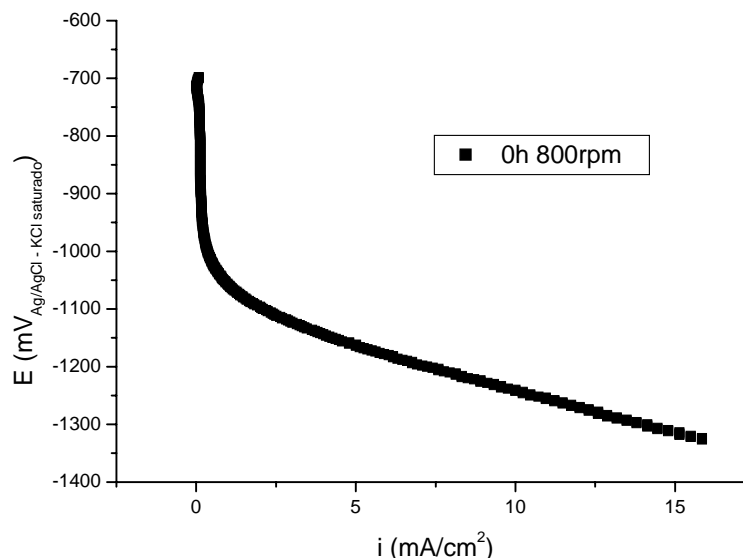


Gráfico 27: Curva de polarização catódica para 0h e 800rpm. -690mV a -1350mV, velocidade de varredura = 0,1mV/s.

A partir do Gráfico 27, obteve-se uma  $i_p$  de  $0,13 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Esta corrente foi obtida sabendo-se que o potencial de repouso deste sistema era de  $-718 \text{ mV}$  em relação ao eletrodo de Ag/AgCl saturado. Assim ao acrescentar 100mV no sentido catódico ao potencial de repouso ( $-818 \text{ mV}$  vs Ag/AgCl saturado), obtém-se o valor de corrente acima assinalado. A partir do Gráfico 28, obteve-se a corrente limite de  $0,14 \text{ mA}/\text{cm}^2$ .

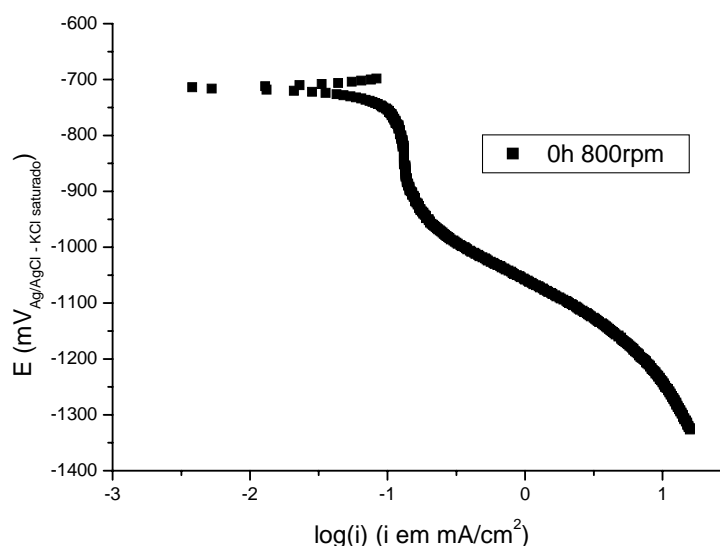


Gráfico 28: Curva de E versus log(i) para 0h e 800rpm. Polarização realizada de -690 mV a -1350 mV, velocidade de varredura = 0,1 mV/s.

Na região de interferência da reação de redução do hidrogênio (Gráfico 28) foi obtido um valor de -135 mV/década para a inclinação tipo Tafel da curva experimental quando o eletrólito está em condições dinâmicas.

Sabe-se que a inclinação tipo Tafel da reação de redução do hidrogênio é próximo de 120 mV/dec. Ao verificar a diferença entre o valor obtido com o valor de 120 mV/década, concluiu-se que 15 mV/década dessa inclinação, refere-se à interferência da região de transporte de massa da redução do  $\text{CO}_2$ . O potencial termodinâmico do ferro obtido foi de -765 mV. Obteve-se também 18 mV para o sobrepotencial por transporte de massa para a reação de redução do  $\text{CO}_2$  e 82 mV para o sobrepotencial ativacional para a reação de redução do  $\text{CO}_2$ , quando o eletrólito está em condições dinâmicas. O potencial termodinâmico referente ao eletrodo de  $\text{CO}_2/\text{CO}_3^{2-}$  foi de -636 mV nesta condição.

Ao alimentar o programa de algoritmos genéticos, a partir das condições teóricas definidas, quando o eletrólito está sob agitação, obtiveram-se as inclinações de Tafel dos processos catódicos (103 mV/década para evolução do hidrogênio e 67 mV/década para redução do  $\text{CO}_2$ ) além de obter para o processo anódico do metal (39 mV/década), conforme pode ser visto na Figura 23.

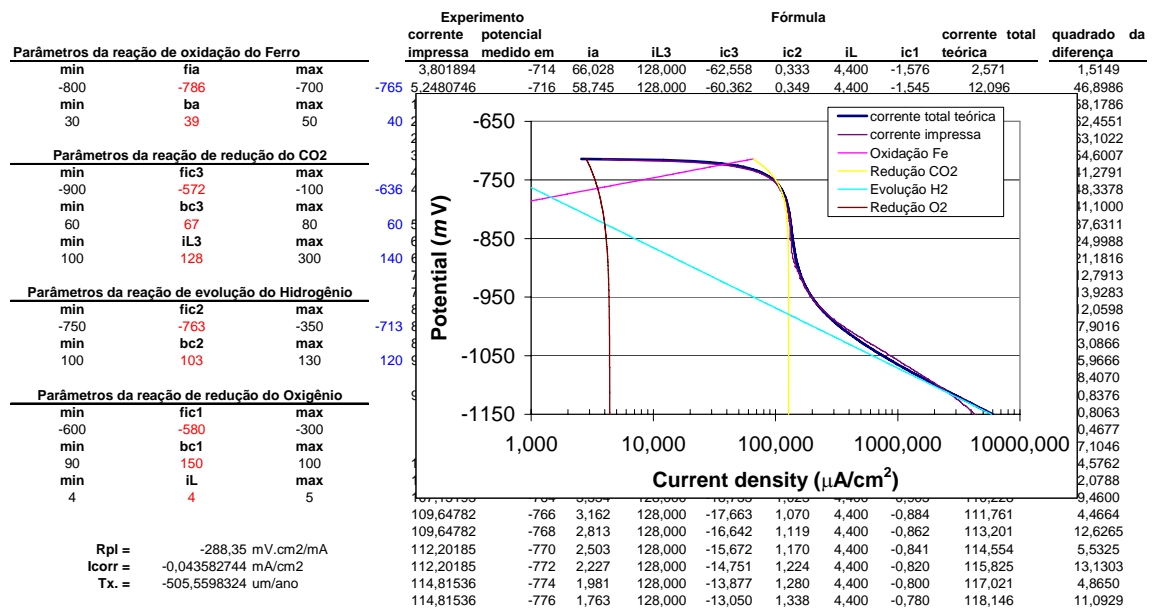


Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos no estudo das inclinações de Tafel.

rotação	OCP	R <sub>p</sub>	i <sub>corr</sub>	β <sub>H2</sub>	β <sub>CO2</sub>	β <sub>c</sub>	β <sub>a</sub>	B	Tx
rpm	mV	ohm.cm2	μA/cm2	mV/dec	mV/dec	mV/dec	mV/dec	mV/dec	μm/ano
0	-715	461,27	30	154	70	112	45	14	347
800	-718	288,35	44	103	67	85	39	12	505

As inclinações de Tafel, obtidas pela curva experimental, apresentaram valores maiores que aqueles esperados para a redução do hidrogênio, mostrando que este parâmetro está influenciado pelo processo difusional referente à redução do gás carbônico.

Pela simulação matemática, foi possível obter as inclinações de Tafel da redução do gás carbônico: 70 mV/década para condições estáticas e 67 mV/década para condições dinâmicas. Isto mostra que ao agitar a solução, a reação de redução do gás carbônico torna-se facilitada e, portanto, fica difícil o deslocamento do seu equilíbrio (o que é traduzido por uma menor inclinação tipo Tafel).

Também foi verificado uma diminuição da inclinação de Tafel do H<sub>2</sub> de 150 mV/década para 103 mV/década com a adição do fluxo. Este fato indica a facilitação da evolução do H<sub>2</sub>, aumentando a taxa de corrosão.

Ainda com relação às inclinações de Tafel, foi determinado a constante de Stern-Geary (Equação 13). Para o sistema, em condições estáticas, o valor foi de 14 mV/década e para o sistema em condições dinâmicas, foi igual a 12 mV/década. Estes valores são inferiores a constante comumente utilizada (26 mV/década). Esta diferença se deve provavelmente ao fato de que este último valor baseia-se em aproximações teóricas[8].

A corrente de corrosão e, conseqüentemente, a taxa de corrosão aumentou com a agitação do eletrólito. Isto mostra que possivelmente a reação de redução do gás carbônico apresenta uma etapa determinante que segue o fenômeno difusional. Esta etapa é aumentada quando o eletrólito sofre agitação, acelerando o processo corrosivo. O valor encontrado para i<sub>corr</sub> foi superior ao reportado pela literatura para eletrodo de disco rotatório[39], de aço carbono, em solução de NaCl 3% saturada com CO<sub>2</sub> (aproximadamente 13μA/cm<sup>2</sup>), demonstrando o efeito da geometria do eletrodo rotatório no estudo do fluxo turbulento.

A taxa de corrosão encontrada para a condição estática foi semelhante à relatada por Carvalho *et al.*[40] para solução de NaCl saturada com CO<sub>2</sub>, a pH = 6.

## CAPÍTULO 7

### - CONCLUSÃO -

“As grandes coisas são feitas por pessoas que tem grandes idéias e saem pelo mundo para fazer com que seus sonhos se tornem realidades”.

(Ernest Holmes)

## 7. Conclusão

Neste trabalho foi possível constatar que a avaliação do processo corrosivo e de erosão-corrosão do aço carbono em meio com  $\text{NaHCO}_3$  0,5 M e  $\text{CO}_2$  é viável através de técnicas eletroquímicas. Enquanto que a técnica de potencial de circuito aberto permitiu a comparação da estabilidade termodinâmica do aço carbono nas diversas condições de tempo de exposição e de fluxo, a polarização anódica forneceu informações sobre a densidade de carga envolvida na passivação, assim como a sua densidade de corrente máxima, de forma a facilitar a compreensão da influência das variáveis (tempo e fluxo). Como complemento, a resistência à polarização e a polarização catódica, juntamente com a técnica de extrapolação de Tafel, forneceram dados relacionados com a cinética do processo corrosivo.

Verificou-se também que o sistema de eletrodo cilíndrico rotatório mostrou-se eficaz para o estudo do processo corrosivo induzido por  $\text{CO}_2$  em condições de fluxo. Comparando-se o regime estático com o dinâmico, conclui-se que a formação do carbonato de ferro na superfície metálica é dificultada com a presença de fluxo, principalmente pelo aumento do transporte de massa (diminuindo a concentração de íons na interface). Através das curvas de polarização anódica, foi possível observar com clareza que o fluxo aumenta a dissolução dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  para o seio da solução, diminuindo a possibilidade de sua oxidação à  $\text{Fe}^{3+}$  na superfície do metal. A principal consequência deste fato é o aumento da corrosão.

O incremento da velocidade superficial também ocasiona o aumento da taxa de corrosão para as condições em que o metal encontra-se praticamente sem filme de corrosão sobre a sua superfície (tempo de imersão = 0 e 1 h). Após a formação do filme, verifica-se, nas condições estudadas, que praticamente não há influência da rotação no valor da taxa de corrosão indicada pela RPL. Entretanto, os resultados de polarização anódica indicaram que o aumento do fluxo dificulta a passivação do sistema.

Em relação ao tempo de imersão, identificou-se um aumento inicial da taxa de corrosão com o tempo, o qual pode ser atribuído a um processo de acidificação localizada decorrente da exposição da matriz de carbeto. Após 1 hora de exposição, a resistência à polarização diminui, provavelmente devido à precipitação do carbonato de ferro.

Analisando o efeito da erosão no sistema, observou-se que, após duas horas, a taxa de corrosão do aço carbono possui uma componente dependente da corrosão eletroquímica e outra do processo erosivo. Assim, foi possível isolar o efeito da erosão sobre o processo corrosivo.

A técnica de extrapolação de Tafel demonstrou a existência de mais de uma reação catódica envolvida no processo corrosivo. Além disso, a constante de Stern-Geary foi inferior



à usualmente utilizada para a corrosão induzida por CO<sub>2</sub> (14 mV/década para o regime estático e 12 mV/década para o regime dinâmico).

## CAPÍTULO 8

### - SUGESTÕES -

“É preciso saber aceitar nossos limites para  
podermos ir longe”.

(Barte)

## 8. Sugestões

Visando o complemento deste trabalho e o seu desenvolvimento de forma a possibilitar a correlação entre as análises eletroquímicas obtidas com eletrodo cilíndrico rotatório e condições de fluxo reais em tubulação, sugere-se:

- Estudo de mais pontos, tanto em relação a tempo de imersão quanto a velocidade de rotação, para esclarecer o comportamento estudado.
- Repetir os testes com alumina, variando granulometria e geometria de grão.
- Análise da magnitude das cargas anódica e catódica obtidas por polarização com o objetivo de inferir a carga referente à ação do  $O_2$  no processo corrosivo.
- Utilizar técnicas de apoio para comprovação do mecanismo de corrosão suposto, como impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura.
- Avaliação da influência do fluxo na taxa de corrosão com auxílio de  $i_0$ .

## CAPÍTULO 9

### - REFERÊNCIAS -

“O futuro tem muitos nomes. Para os fracos, é o inatingível. Para os temerosos, o desconhecido. Para os valentes, é a oportunidade”.

(Victor Hugo)

## 9. Referências

- [1] KERMANI, M. B.; MORSHED, A. Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production – A Compendium, **Corrosion**, v. 59, n. 8, p. 659-683, 2003.
- [2] GENTIL, V. **Corrosão**, 2ed, Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois, 1983.
- [3] MAREK, M.I. **Fundamentals of Corrosion: Introduction**, ASM Handbook, 4<sup>a</sup> ed.: Corrosion, v. 13, 1992.
- [4] TICIANELLI, E.A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, 2ed, São Paulo, Edusp, 2005.
- [5] SHADLEY, J.R., *et al.* Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment, **Corrosion**, v. 52, n. 9, p. 714-723, 1996.
- [6] EFIRD, K. D., *et al.* Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder Tests, **Corrosion**, v. 19, n. 12, p. 992-1003, 1993.
- [7] GUO, H. X.; LU, B. T.; LUO, J. L. Interaction of Mechanical and electrochemical factors in erosion-corrosion of carbon steel, **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 315-323, 2005.
- [8] WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo, Edusp, 2003.
- [9] MANFELD, F., *et al.* The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater, **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 2063-2095, 1994.
- [10] LACERDA, L. A.; SILVA, J. M. Identification of Polarization Curves of Buried Structures with the Boundary Element Method, **XXVI Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering – CILAMCE 2005**, Brazil, 19-25 de Outubro de 2005, artigo CIL 06-0029.
- [11] LACERDA, L. A., *et al.* Analysis of a 2D Cathodic Protection System for a Buried Slender Structure With the Dual Boundary Element Method, **European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering – ECCOMAS 2004**, Jyväskylä, 24-28 de Julho de 2004.
- [12] ASTM. **Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements**, G 59 – 97, 1997.

- [13] ASTM. **Standard practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements**, G 102 – 89, 1989.
- [14] PRENTICE, G. **Electrochemical Engineering Principles**, EUA, Prentice-Hall International Editions, 1991.
- [15] GABE, D. R., *et al.* The rotating cylinder electrode: its continued development and application, **Journal of Applied Electrochemistry**, n. 28, p. 759-780, 1998.
- [16] NEWMAN, John. **Electrochemical Systems**, EUA, Prentice-Hall, 1973.
- [17] DENPO, K.; OGAWA, H. Fluid Flow Effects on CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance of Oil Well Materials, **Corrosion**, v. 49, n. 6, p. 442-449, 1993.
- [18] HARA, T., *et al.* Effect of Flow Velocity on Carbon Dioxide Corrosion Behavior in Oil and Gas Environments, **Corrosion**, v. 56, n. 8, p. 860-866, 2000.
- [19] KINSELLA, Y. J.; TAN, Y. J.; BAILEY, S. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Surface Characterization Techniques to Study Carbon Dioxide Corrosion Product Scales, **Corrosion**, v. 54, n. 10, p.835-842, 1998.
- [20] DURNIE, W., *et al.* Harmonic Analysis of Carbon Dioxide Corrosion, **Corrosion Science**, n. 44, p.1213-1221, 2002.
- [21] MORA-MENDOZA, J. L.; TURGOOSE, S. Fe<sub>3</sub>C Influence on the Corrosion Rate of Mild Steel in Aqueous CO<sub>2</sub> Systems under Turbulent Flow Conditions, **Corrosion Science**, n. 44, p. 1223-1246, 2002.
- [22] de WAARD, C.; MILLIAMS, D. E. Carbonic Acid Corrosion of Steel, **Corrosion**, v. 31, n. 5, p. 177-181, 1975.
- [23] MISHRA, S., *et al.* Development of a Predictive Model for Activation-Controlled Corrosion of steel in Solutions Containing Carbon Dioxide, **Corrosion**, v. 53, n. 11, p. 852-859, 1997.
- [24] de MORAES, F. D., *et al.* Characterization of CO<sub>2</sub> Corrosion Products Scales Related to Environmental Conditions, **Corrosion2000 - NACE**, paper nº 30, 2000.
- [25] VIDEM, K.; KOREN, A. M. Corrosion, Passivity and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>2</sub>, e Cl<sup>-</sup>, **Corrosion**, v. 49, n. 9, p. 746-754, 1993.

- [26] VIDEM, K. The Anodic Behaviour of Iron and Steel in Aqueous Solutions With CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>, **Corrosion200-NACE**, paper nº 39, 2000.
- [27] MOISEEVA, L. S. Carbon Dioxide Corrosion of Oil and Gas Field Equipment, **Protection of Metals**, v. 41, n. 1, p. 82-90, 2005.
- [28] WU, S. L., *et al.* Characterization of the Surface Film Formed from Carbon Dioxide Corrosion on N80 Steel, **Materials Letters**, n. 58, p. 1076-1081, 2004.
- [29] NESIC, S.; LUNDE, L. Carbon Dioxide Corrosion of Carbon Steel in Two-Phase Flow, **Corrosion**, v. 50, n. 9, p. 717-727, 1994.
- [30] CROLET, J. L., THEVENOT, N.; NESIC, S. Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion Layers, **Corrosion**, v. 54, n. 3, p. 194-203, 1998.
- [31] WU, S. L., *et al.* EIS study of the surface film on the surface of carbon steel from supercritical carbon dioxide corrosion, **Applied Surface Science**, n. 228, p. 17-25, 2004.
- [32] de WAARD, C., LOTZ, U.; MILLIAMS, D. E. Predictive Model for CO<sub>2</sub> Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines, **Corrosion**, v. 47, n. 18, p. 976-985, 1991.
- [33] NESIC, S.; POSTLETHWAITE, J.; OLSEN, S. An Electrochemical Model for Prediction of Corrosion of Mild Steel in Aqueous Carbon Dioxide Solution, **Corrosion**, v. 52, n. 4, p.280-294, 1996.
- [34] HEUER, J. K.; STUBBINS, J. F. Microstructure Analysis of Coupons Exposed to Carbon Dioxide Corrosion in Multiphase Flow, **Corrosion**, v. 54, n.7, p. 566-575, 1998.
- [35] TAN, Y-J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. Mapping non-uniform corrosion using the wire beam electrode method. I. Multi-phase carbon dioxide corrosion, **Corrosion Science**, n. 43, p. 1905-1918, 2001.
- [36] WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**, 51ed., EUA, The Chemical Ruber CO, 1970.
- [37] DUGSTAD, A.; HEMMER, H.; SEIERSTEN, M. Effect of Steel Microstructure upon Corrosion rate and Protective Iron Carbonate Film Formation, **Corrosion2000-NACE**, paper nº 24, 2000.

[38] da SILVA, J. M. **Estudos dos processos de formação e redução de filmes passivantes do ferro em bicarbonato de sódio**, São Carlos, 1993. Tese de Doutorado – UFSCar.

[39] JIANG, X., *et al.* Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution, **Corrosion Science**, n. 41, p. 2636-2658, 2005.

[40] CARVALHO, D. S.; JOIA, C. J. B.; MATTOS, O. R. Corrosion Rate of Iron and Iron-Chromium Alloys in CO<sub>2</sub> Medium, **Corrosion Science**, n. 47, p. 2974-2986, 2005.

Bibliografia Recomendada:

CROLET, J. L.; BONIS, M. R. pH Measurement in Aqueous CO<sub>2</sub> Solutions under High Pressure and Temperature, **Corrosion83 – NACE**, 39 (2), 1983.

DAYALAN, E.; *et al.* CO<sub>2</sub> Corrosion Prediction in Pipe Flow under FeCO<sub>3</sub> Scale-Forming Conditions, **Corrosion98 – NACE**, 51, 1998.

DEBERRY, D. W.; CLARK, S. W.; YOST, A. Corrosion Due to Use of Carbon Dioxide for Enhanced Oil Recovery, **Fossil Energy**, U. S. Department of Energy, 1979, USA.

EFIRD, K. D., *et al.* Experimental Correlation of Steel Corrosion in Pipe Flow with Jet Impingement and Rotating Cylinder laboratory Tests, **Corrosion89 – NACE**, 81, 1993.

GARCIA, L. A. C., *et al.* Electrochemical Methods in Corrosion on Petroleum Industry: Laboratory and Fields Results, **Electrochimica Acta**, n. 46, p. 3879-3886, 2001.

GARCIA, L. A. C. **Técnicas Eletroquímicas e Respectivos Parâmetros que Viabilizam a Monitoração da Integridade de Equipamentos Utilizados no Refino de Petróleo**. Rio de Janeiro, 2000. Tese de Mestrado em Ciências da Engenharia Metalúrgica e de Materiais - COPPE/UFRJ.

GRAY, L. G. S., *et al.* Mechanism of Carbon Steel Corrosion in Brines Containing Dissolved Carbon Dioxide at pH 4, **Corrosion89 – NACE**, paper n° 464, 1989.

GULBRANDESEN, E.; MORARD, J. H. Study of the Possible Mechanisms of Steel passivation in CO<sub>2</sub> Corrosion, **Corrosion99 – NACE**, 624, 1999.



MANSFELD, f. et al. The Corrosion Behavior of Copper Alloys, Stainless Steels and Titanium in Seawater, **Corrosion Science**, v. 36, n. 12, p. 2063-2095, 1994.

MORAES, F. D. **Characterization of Iron Carbonate Scales developed Under CO<sub>2</sub> Corrosion Conditions**. USA, 1999. Thesis of Doctor Philosophy in the Discipline of Petroleum Engineering – The University of Tulsa.

MOREIRA, R. M., *et al.* The Effect of Temperature and Hydrodynamic Conditions on the CO<sub>2</sub> Corrosion of 13Cr and 13Cr5Ni2Mo Stainless Steels in a Formation Water Simulating Solution, **Corrosion Science**, v. 46, p. 2987-3003, 2004.

MOREIRA, R. M. Avaliação da Resistência à Corrosão dos Aços Inoxidáveis 13Cr e **13Cr-5Ni-2Mo em Meios Úmidos de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S Presentes em Colunas de Produção de Petróleo**. Tese de Doutorado – Departamento de Química / UFSC, 2003.